

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

**Modificación de propiedades fisicoquímicas de las superficies TiO_2 y
Ru mediante bombardeo iónico**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María Beatriz Martínez Pabón

Director
Óscar Rodríguez de la Fuente

Madrid, 2016

Modificación de propiedades fisicoquímicas de las superficies de TiO_2 y Ru mediante bombardeo iónico



María Beatriz Martínez Pabón
Departamento de Física de Materiales
Universidad Complutense de Madrid

Bajo la dirección del Doctor:
Óscar Rodríguez de la Fuente

Memoria presentada para optar al grado de
Doctor

Noviembre 2015

A José Luis

A mis padres

Índice general

| | |
|---|------------|
| Resumen | IV |
| Abstract | VII |
| 1 Introducción | 1 |
| 1.1 Motivación | 1 |
| 1.2 Modificación de superficies mediante bombardeo iónico | 3 |
| 1.3 Óxidos de titanio | 3 |
| 1.3.1 Propiedades estructurales | 6 |
| 1.3.2 Hidrofilicidad | 6 |
| 1.4 Rutenio y óxido de rutenio. Actividad catalítica | 7 |
| 1.5 Objetivos del trabajo y cuestiones abiertas | 9 |
| 1.6 Organización | 10 |
| 2 Técnicas experimentales | 13 |
| 2.1 Técnicas Experimentales | 13 |
| 2.1.1 Sistema de ultraalto vacío | 13 |
| 2.1.2 Bombardeo iónico de baja energía | 16 |
| 2.1.3 Calentamiento por bombardeo electrónico | 17 |
| 2.1.4 Cuadrupolo de masas (QMS) | 17 |
| 2.1.5 Evaporador térmico | 18 |
| 2.1.6 Espectroscopia de electrones Auger (AES) | 18 |
| 2.1.7 Difracción de electrones de baja energía (LEED) | 20 |
| 2.1.8 Microscopio Electrónico de Transmisión y Barrido (STEM) | 21 |
| 2.1.9 Sistema de espectroscopia de absorción de infrarrojo (IRAS) | 22 |
| 2.1.10 Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM) | 25 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.1.11 | Sistema de medida del ángulo de contacto | 27 |
| 2.1.12 | Difracción convencional de rayos X (XRD) | 27 |
| 2.1.13 | Difracción de rayos X con radiación sincrotrón | 29 |
| 2.2 | Muestras empleadas: preparación y modificación. | 31 |
| 2.2.1 | Dióxido de Titanio (TiO ₂) | 31 |
| 2.2.2 | Rutenio | 32 |
| 3 | Modificación estructural de la superficie del dióxido de titanio | 35 |
| 3.1 | Introducción | 35 |
| 3.2 | Bombardeo iónico | 36 |
| 3.3 | Resultados experimentales | 38 |
| 3.3.1 | Caracterización de la topografía | 38 |
| 3.3.2 | Caracterización química mediante AES | 39 |
| 3.3.3 | Caracterización estructural mediante difracción de rayos X convencionales | 40 |
| 3.3.4 | Caracterización estructural de la superficie mediante LEED | 44 |
| 3.3.5 | Caracterización estructural mediante radiación sincrotrón | 46 |
| 3.3.6 | Microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM) | 48 |
| 3.3.7 | Elipsometría | 54 |
| 3.3.8 | Dinámica de formación de la capa modificada y estudio de su reversibilidad. | 56 |
| 3.4 | Simulaciones | 59 |
| 3.4.1 | SRIM | 59 |
| 3.4.2 | Teoría de Funcional de Densidad (DFT) | 60 |
| 3.5 | Discusión de resultados | 63 |
| 3.6 | Conclusiones | 66 |
| 4 | Interacción de la superficie modificada del dióxido de titanio con el agua | 67 |
| 4.1 | Introducción | 67 |
| 4.2 | Ángulo de contacto | 68 |
| 4.3 | Resultados experimentales | 70 |
| 4.3.1 | Preparación de la muestra | 70 |
| 4.3.2 | Estado químico de la superficie | 71 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.3.3 | Ángulo de contacto | 72 |
| 4.3.4 | Evolución con el tiempo: Evaporación | 74 |
| 4.3.5 | Evolución con el tiempo: Ángulo dinámico | 77 |
| 4.3.6 | Condensación | 79 |
| 4.4 | Discusión de resultados | 82 |
| 4.5 | Conclusiones | 85 |
| 5 | Oxidación catalítica de CO sobre superficies modificadas de rutenio | 87 |
| 5.1 | Introducción | 87 |
| 5.2 | Resultados experimentales | 89 |
| 5.2.1 | Descripción de las condiciones | 89 |
| 5.2.2 | Preparación de la muestra | 90 |
| 5.2.3 | Importancia del orden de introducción de los gases | 91 |
| 5.2.4 | Contribución de elementos espúreos | 92 |
| 5.2.5 | Calibraciones | 93 |
| 5.2.6 | Evolución de los espectros | 98 |
| 5.2.7 | Comparación por superficies | 100 |
| 5.2.8 | Comparación por temperaturas | 100 |
| 5.2.9 | Estructura superficial | 102 |
| 5.2.10 | Composición química final | 104 |
| 5.3 | Discusión de resultados | 106 |
| 5.4 | Conclusiones | 109 |
| 6 | Conclusiones | 111 |
| 6.0.1 | Modificación estructural del dióxido de titanio | 111 |
| 6.0.2 | Interacción de la superficie modificada del dióxido de titanio con el agua | 112 |
| 6.0.3 | Oxidación catalítica de CO sobre superficies modificadas de rutenio | 113 |
| | Bibliografía | 115 |

Resumen

En este trabajo hemos estudiado diversas propiedades de la superficie de dos materiales con el fin de comprobar la influencia de la modificación inducida mediante bombardeo iónico sobre ellas. Los materiales estudiados son el dióxido de titanio y el rutenio.

Las propiedades estudiadas son, para el óxido de titanio, la estructura y la hidrofiliidad, y para el rutenio, su actividad catalítica. Estas propiedades presentan una gran importancia de cara a algunas de las aplicaciones prácticas de estos materiales:

- La estructura de un material es una característica que define muchas de sus propiedades. Por ello, al modificar la estructura superficial estamos modificando también su interacción con el ambiente y sus propiedades intrínsecas, como la resistencia eléctrica.
- La hidrofiliidad es una propiedad relacionada con diversas aplicaciones de los óxidos, entre otros motivos porque éstos con frecuencia se forman cuando un metal es introducido en un medio con agua. En el caso del dióxido de titanio, esta propiedad es especialmente interesante debido al comportamiento inusual al incidir luz ultravioleta sobre su superficie, induciéndose un estado de superhidrofiliidad.
- La actividad catalítica de la superficie del rutenio está relacionada directamente con las pilas de combustible, entre otras aplicaciones. Este material muestra una gran diferencia en su comportamiento catalítico en condiciones de ultraalto vacío y en condiciones de trabajo. Es por esto que existe una cierta polémica sobre cuál es su estado de oxidación cuando su actividad catalítica es alta, habiendo tanto estudios que apoyan la opción de la superficie de rutenio metálico con oxígeno quimisorbido como la opción de la formación de un óxido o capa superficial - preóxido.

Los resultados obtenidos se resumen en los puntos siguientes:

En lo que a la estructura se refiere, hemos determinado mediante diversas técnicas de difracción y microscopía la formación de una capa superficial de TiO de estructura *rocksalt* al bombardear la superficie del TiO₂(110) de estructura rutilo. Este cambio de estructura y de tipo de óxido se produce principalmente por el buen ajuste que existe entre la celda unidad de los dos materiales, especialmente en una de las dos direcciones del plano superficial. La nueva estructura ha demostrado ser robusta, ya que no desaparece aunque se exponga a la atmósfera durante varios días. Estos resultados resultan especialmente novedosos, ya que demuestran la posibilidad del bombardeo iónico de formar una interfase entre dos subóxidos con propiedades significativamente distintas.

En cuanto al estudio de la hidrofiliidad, la superficie modificada presenta un comportamiento más hidrofóbico que la superficie plana. Esto se traduce principalmente en un valor más alto para el ángulo de contacto. También en la condensación de la humedad ambiental sobre la superficie al descender la temperatura hemos observado una tendencia a presentar gotas de menor área y mayor espesor, si bien parte de la mayor área que forman las gotas en la superficie plana viene dada por un proceso de coalescencia a partir de un alto número de centros de nucleación, número que se reduce para la superficie bombardeada.

Por último, para estudiar la actividad catalítica de la superficie del rutenio, hemos hecho el estudio contemplando los parámetros de temperatura, condiciones oxidantes o reductoras, y modificación de la superficie. En general, hemos hallado que en el caso de usar condiciones reductoras, la actividad catalítica muestra una baja sensibilidad ante el resto de parámetros, mientras que al usar condiciones oxidantes, tanto la temperatura como el estado de la superficie influyen considerablemente sobre la actividad catalítica. La optimización de esta actividad se produce para las temperaturas más altas y la superficie modificada, siempre y cuando aún no se haya alcanzado la formación total del óxido de rutenio.

Abstract

In this work we have studied several surface properties of two different materials in order to confirm the influence of the modification induced by ion bombardment on them. The studied materials are titanium dioxide and ruthenium with varying oxidation degrees.

The studied properties are the titanium oxide structure and hydrophilicity, and the ruthenium catalytic activity. These properties have a great importance for some practical applications of these materials:

- The structure of a material is a defining characteristic of many of its properties. Therefore, by modifying the surface structure we are also changing its interaction with the environment and its intrinsic properties, such as electrical resistance.
- The hydrophilicity is a property related to various applications of oxides, some of them driven by the fact that these oxides are often formed when a metal is introduced into an aqueous medium. In the case of titanium dioxide, this property is particularly interesting because of its unusual surface behavior when it is illuminated by ultraviolet light, which induces a state of superhydrophilicity.
- The catalytic activity of the ruthenium surface is directly related to fuel cells, among other applications. This material shows a great difference in its catalytic behavior depending on whether it is in ultrahigh vacuum or at working conditions. This fact is the reason why there is some controversy about its oxidation state when its catalytic activity is high, existing studies that support both the oxygen covered metallic surface option and the formation of an oxide surface layer (preoxide) option.

The obtained results are summarized in the following points:

As far as the structure is concerned, we have determined, through various diffraction and microscopy techniques, the formation of a surface layer of TiO - rocksalt structure by ion bombarding the surface of TiO₂(110) rutile structure. This change in structure is due mainly to the good fit between the unit cells of the two materials, especially in one of the two main directions of the surface plane. The new structure has proven itself to be robust and not to disappear when being exposed to the atmosphere for several days. These results are particularly novel, as they demonstrate the possibility of ion bombardment to form an interface between two suboxides with significantly different properties

As for the study of hydrophilicity, the modified surface has a more hydrophobic behavior than the flat surface. This is mainly reflected in a higher value for the contact angle and in the condensation of air humidity on the surface. By lowering the temperature, we have observed a tendency of the water droplets to present a bigger volume and smaller contact area when lying on the modified surface, while some of the larger area droplets formation on the flat surface is due to a coalescence process from a high number of nucleation centers.

Finally, to study the catalytic processes on the ruthenium surface, we have made the study by changing parameters such as temperature, oxidizing or reducing conditions and surface modification. In general, we have found that in the case of using reducing conditions, the catalytic activity shows a lower sensitivity to other parameters, whereas using oxidizing conditions, both the temperature and the surface condition have a higher effect on the catalytic activity. The optimization of this activity occurs for higher temperatures and for the modified surface, as long as the total formation of ruthenium oxide has not yet been reached.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

Los óxidos constituyen un grupo de materiales que, a diferencia de los metales, presentan un comportamiento complejo. El hecho de contener varias especies atómicas, la posibilidad de adquirir diferentes estructuras, su capacidad de reducirse parcialmente y la extensa variedad de defectos que pueden albergar son algunos de los motivos que provocan esta complejidad. Además, los enlaces atómicos en los óxidos tienen un carácter mixto, entre covalente e iónico, lo cual define sus características de una manera menos directa que en otros materiales. Sus propiedades son por tanto más difíciles de analizar, y este es principalmente el motivo por el que hay estudios realizados exhaustivamente sobre metales que carecen de su equivalente realizado sobre los óxidos.

Por las razones mencionadas, los óxidos son un grupo de materiales que abarca un gran rango de características. Por ejemplo, en cuanto a las propiedades de conducción, existen tanto óxidos con propiedades aislantes como otros con propiedades conductoras, pasando por un gran rango de semiconductores. Sus muchas aplicaciones son fruto principalmente de la presencia de cationes con diferentes estados de valencia y de una deficiencia de oxígeno ajustable debida a la presencia de vacantes de este elemento, características que permiten modificar las propiedades en un rango continuo de valores que con frecuencia es bastante amplio [1].

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Dentro de las aplicaciones tecnológicas más frecuentes de los óxidos se encuentran los catalizadores comerciales, los sensores de gases, los estudios como producto de corrosión, como base para superconductores de alta temperatura, etc...[2]

La superficie de un material es la parte de éste que está en contacto con el entorno, y es por tanto la que se ve más afectada por las condiciones exteriores. Su papel en la determinación de las propiedades físicas de un material es muy importante [3], especialmente cuando los elementos reducen su tamaño y por tanto aumenta la relación entre superficie y volumen. Debido a que la tendencia que se da en el presente es la de disminuir el tamaño de los dispositivos, la ciencia de superficies tiene un gran peso en el desarrollo tecnológico actual.

La fisicoquímica de superficies es muy importante para diversas aplicaciones, como son la tecnología de semiconductores, la tecnología médica, la tecnología de anticorrosión... Debido a que algunos fenómenos físico-químicos tienen lugar exclusivamente en la superficie, el estado de ésta puede tener un gran peso en el control de dichas propiedades.

El uso de superficies de óxidos se puede dar en muchos tipos de aplicaciones. En el ámbito de catálisis puede darse tanto cuando la propia superficie es el catalizador, como cuando sirve de soporte. Tanto en uno como en otro caso, la superficie de los óxidos resulta interesante debido a la alta variedad de centros de adsorción que ésta presenta en comparación con la superficie de otros materiales. Conviene también destacar el papel que pueden tener en este tipo de aplicaciones los estados de oxidación de la superficie previos a la formación del óxido, como puede ser una capa superficial oxidada, denominada "preóxido", o la propia superficie de un metal con oxígeno quimisorbido sobre ella.

También resultan especialmente interesantes las interfases que se forman en las heteroestructuras basadas en óxidos. Existen diversos casos en que la interfase creada entre dos óxidos puede presentar propiedades que no presenta ninguno de ellos de forma independiente [4]; este tipo de interfases también pueden presentar propiedades magnéticas de gran interés [5].

Otro uso especialmente importante de las superficies e intercaras de los óxidos son los *memristores*, o dispositivos de memoria variable. La diferencia de propiedades y estequiometría que puede adoptar un mismo óxido hace que estos materiales sean candidatos con un gran potencial para este tipo de aplicaciones [6-8].

1.2. Modificación de superficies mediante bombardeo iónico

El bombardeo iónico de baja energía es una herramienta común para lograr la generación controlada de defectos superficiales y nanoestructuras auto-organizadas [9, 10]. En este sentido, los óxidos son blancos interesantes para modificaciones inducidas mediante iones, ya que su tolerancia a la no estequiometría permite la exploración de un gran rango de morfologías inducidas y propiedades.

Los efectos principales del bombardeo son normalmente de tipo morfológico y químico. La topografía se ve afectada por los defectos que crea el arrancado de material. En los materiales formados por varios elementos, como son los óxidos, también se producen cambios en la química debidos a la diferencia en las tasas de arrancado de los distintos elementos [11, 12].

La difusión y la creación de defectos por debajo de la superficie también contribuyen a generar cambios en la estructura.

Todos estos cambios producidos sobre el material pueden ser estudiados y aprovechados de distintas maneras [13]. Además de ser un parámetro más que se puede controlar en aras de obtener una superficie óptima para las aplicaciones, el tipo de superficie conseguida mediante el bombardeo se aproxima más a las superficies usadas en la práctica en distintos campos (rugosas o nanoestructuradas).

1.3. Óxidos de titanio

El titanio es un material caracterizado por tener una gran capacidad de formación de compuestos, tanto como parte de aleaciones como en óxidos. Dentro de las distintas estequiometrías que pueden presentar los óxidos de titanio, la más frecuente es la del TiO_2 . A su vez, este óxido se puede encontrar en tres fases distintas, a saber: rutilo, anatasa y brookita. De estas tres, sólo las dos primeras se encuentran en estado natural, y la más frecuente de ellas es el rutilo, debido a su mayor estabilidad.

Uno de los motivos por el que este óxido es frecuentemente usado como modelo con respecto al resto de óxidos metálicos son sus múltiples aplicaciones. Las más destacadas son su uso en catálisis heterogénea, como fotocatalizador, en células solares, como sensor de gases, en dispositivos eléctricos y para recubrimientos [15].

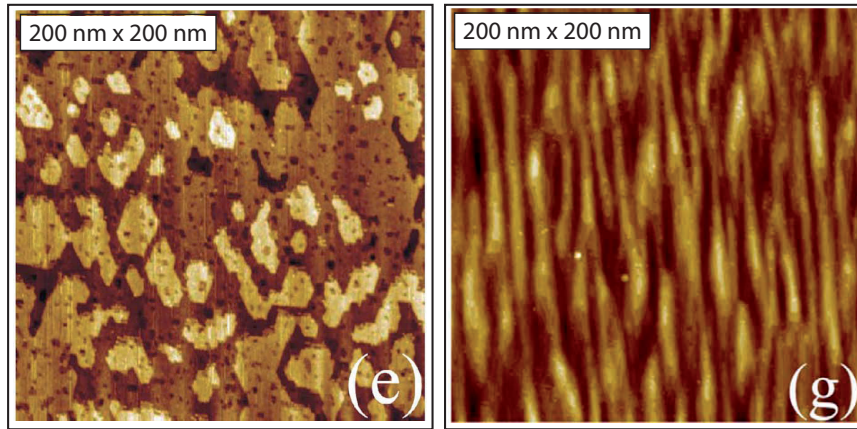


Figura 1.1: Imágenes del artículo de Luttrell *et al.* [14], en las que se representan distintas topografías obtenidas por el bombardeo iónico, observadas mediante microscopía de efecto tunel (STM). En la imagen de la izquierda se aprecia una topografía de formación de islas y agregados de vacantes, mientras que la imagen de la derecha presenta la formación de *ripples*. La generación de una u otra estructura viene dada por las condiciones experimentales del bombardeo, como puede ser el ángulo de incidencia de los iones, la dosis, etc...

El rutilo, que será la estructura con la que trabajaremos, es una estructura con celda unidad tetragonal, de parámetros $a=b=4.587\text{\AA}$ y $c=2.953\text{\AA}$. Una de las características principales de este material es su resistencia al ataque químico, ya que sólo es atacado por el ácido fluorhídrico (HF) y el ácido sulfúrico concentrado. Este hecho es uno de los motivos de su extendido uso para recubrimientos.

La superficie más estable de la estructura rutilo del TiO_2 es el plano (110), además de ser la superficie más estudiada de un óxido [15]. Esta es la superficie cuyas propiedades estudiaremos en los correspondientes capítulos de este trabajo. Con relación a esta nueva superficie, se define una nueva celda unidad en la que $a'=c'=\sqrt{2}a=6.487\text{\AA}$ y $b'=c=2.953\text{\AA}$. Esta superficie se caracteriza por no presentar ninguna reconstrucción en superficie con respecto al plano truncado del volumen en condiciones ambientales. Sí puede presentar reconstrucciones y reestructuración si se calienta a altas temperaturas.

En esta superficie es muy sencillo obtener terrazas atómicamente planas de gran extensión, como las que se presentarán más adelante en este trabajo. Los defectos más comunes que se presentan en esta superficie son los escalones atómicos, vacantes de oxígeno, defectos lineales e impurezas (principalmente calcio).

1.3 Óxidos de titanio

El TiO_2 se puede reducir muy fácilmente. Una propiedad característica de este proceso es la aparición de centros de color, debido a la cual el material pasa de tener un color blanquecino traslúcido a un color gris o azulado. Los defectos creados se agrupan con frecuencia de distintas maneras, creando defectos extensos.

La modificación de la superficie (110) del TiO_2 es un tema que se ha estudiado profusamente. En concreto, despierta un alto interés la formación de *nanoripples* y superficies rugosas tras la irradiación mediante altas dosis de iones, como las ya mostradas en la fig. 1.1.

Además, debido al cambio en las propiedades eléctricas que se produce tras el bombardeo, ha surgido un gran interés en este sistema por su posible aplicación para los dispositivos de memoria variable (*memristores*). Para estas aplicaciones se usa tanto el óxido como tal como en combinación con otros elementos [16-18]. Un ejemplo de este tipo de estudios se puede ver en la fig. 1.2.

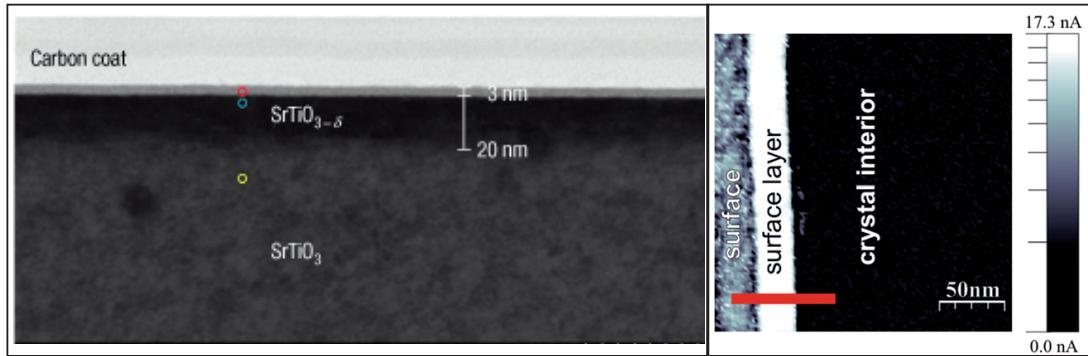


Figura 1.2: Imágenes correspondientes al artículo de Kan *et al.* [19] y al artículo de Rogala *et al.* [18] (derecha). En la primera de ellas se visualiza una capa de SrTiO_3 modificada mediante bombardeo iónico observada con microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la segunda de ellas se representa la diferencia en la conductividad local para capa superficial de SrTiO_3 modificada mediante bombardeo iónico con respecto al material masivo, medida con LC-AFM (Local Conductivity - Atomic Force Microscopy).

Este tipo de modificación también se ha usado recientemente para alcanzar una respuesta adecuada de las propiedades eléctricas y ópticas con el fin de mejorar la emisión de luz [19] y el magnetotransporte [20, 21].

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.3.1. Propiedades estructurales

La estructura de un material es una parte intrínseca de éste. Es la responsable de muchas de las propiedades que presenta el material, tanto de tipo mecánico como eléctrico, etc...

La comprensión de la relación entre la estructura atómica superficial y las propiedades fisicoquímicas es uno de los objetivos de la ciencia de superficies. En el caso de los óxidos, debido a los enlaces iónicos y covalentes que los componen, esta relación se ve acentuada con respecto a los sistemas metálicos o semiconductores de un solo elemento, ya que existe una mayor dependencia entre los cambios de la estructura (a través de la existencia de defectos puntuales o extensos) y la modificación de las propiedades fisicoquímicas que, por ejemplo, en los metales. Esto hace que el estudio a nivel atómico de la estructura del TiO_2 sea especialmente importante con vistas a sus muchas aplicaciones.

También las diferencias en la estequiometría del volumen, que puede variar al verse afectada la estructura, influyen de distintas maneras en las propiedades superficiales de los óxidos.

1.3.2. Hidrofilicidad

La interacción de un material con el agua es una propiedad que despierta con frecuencia un gran interés debido a las numerosas aplicaciones en las que puede estar presente. Por ello, existen numerosos estudios que estudian con distintos enfoques las posibles interacciones de ésta con la superficie de diversos materiales [22-25].

Un metal como el titanio introducido en un entorno acuoso forma una capa de óxido, con lo que se obtiene fácilmente la interfaz óxido-agua, que es la que vamos a estudiar, si bien en nuestro caso trabajaremos con un monocristal como modelo.

En concreto, la interacción del TiO_2 con el agua es un campo con un interés añadido debido a las propiedades características que presenta en su comportamiento. Una de ellas es su superhidrofilicidad inducida, que es una transición que sufre la superficie cuando incide sobre ella luz ultravioleta, tal y como se ilustra en la fig. 1.3.

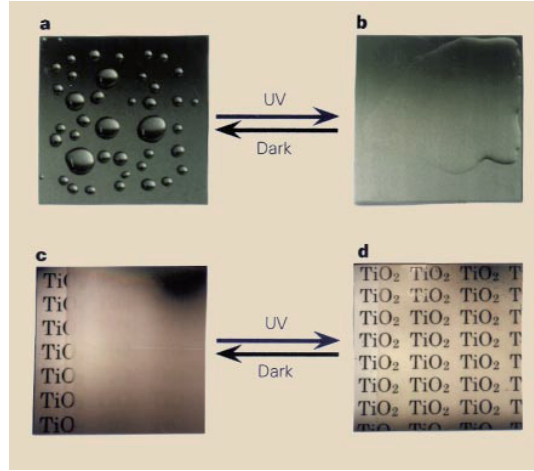


Figura 1.3: Imagen correspondiente al artículo de Wang *et al.* [26] en la que se observa la transición superhidrofílica del TiO_2 . Esta es una transición fotoquímica que se debe a la creación de defectos por acción de la luz. Conforme se produce, las gotas de agua se extienden hasta formar una capa continua, en la cual no se produce interferencia para la visión.

1.4. Rutenio y óxido de rutenio. Actividad catalítica

El rutenio es un elemento metálico perteneciente al grupo de los metales de transición. Su estructura se basa en una celda unidad hexagonal compacta (HCP). Uno de los mayores intereses que presenta este material para la ciencia de superficies es su uso como catalizador, en aplicaciones como son las pilas de combustible, que son una alternativa prometedora entre las fuentes de energía actuales [27, 28].

Un catalizador es un elemento que altera la cinética de las reacciones químicas, generalmente reduciendo la energía necesaria para que éstas se produzcan. Este elemento puede encontrarse en la misma fase que los reactores (catálisis homogénea), o en distinta fase (catálisis heterogénea). En el caso de nuestro interés, en el que utilizamos una superficie sólida (Ru o RuO_2) para catalizar una reacción entre gases (O_2 y CO), tratamos la catálisis heterogénea.

La catálisis es un fenómeno que se produce en ámbitos muy distintos, tanto en la naturaleza como en las aplicaciones tecnológicas. Este es el motivo por el cual una gran parte de la física de superficies se centra en la capacidad de éstas para catalizar reacciones [29].

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El estado de la superficie puede ser un factor determinante para la actividad catalítica que ésta presenta, por lo que hay diversos parámetros que se deben contemplar al calcular la eficiencia de un catalizador. Con frecuencia los defectos pueden funcionar como sitios activos, jugando un papel importante en la cinética de la reacción [30].

Hay que tener en cuenta que para estudiar las propiedades de una superficie, existen dos posibles aproximaciones: aquella en la que se procura imitar de la manera más exacta posible las condiciones reales de trabajo, cuyo propósito principal es la aplicación directa, y aquella en la que se trabaja con condiciones lo más controladas posible, de forma que se puedan estudiar los mecanismos que rigen los procesos a nivel fundamental. Este segundo tipo de estudios suele darse en condiciones de ultraalto vacío y en ellos se suele trabajar con muestras monocristalinas. La gran diferencia entre estos dos tipos de estudios hace que exista un rango intermedio que frecuentemente queda inexplorado, formándose los llamados *pressure gap* y *material gap*. Dependiendo del sistema con el que se trabaje, es posible que las propiedades físicas que se estudian cambien según el régimen de trabajo. En el caso de que esto ocurra, es especialmente importante intentar hacer converger los dos tipos de experimentos en la medida de lo posible, mediante el acortamiento del *gap*. Algunos de los métodos mediante los que se puede conseguir esto es trabajar, mientras que se mantienen las condiciones controladas, a altas presiones, creando defectos superficiales o a temperaturas cercanas a la ambiente [31]. Uno de los métodos mediante los cuales se pueden introducir defectos superficiales con el fin de hacer disminuir el *material gap* es el bombardeo iónico [32].

El rutenio es uno de los materiales que presenta grandes diferencias en su comportamiento según se estudie en condiciones ideales o en condiciones de trabajo. En concreto, su actividad catalítica para la oxidación del CO es muy baja comparada con otros metales de transición cuando se estudia en UHV, pero es en cambio elevada a altas presiones. Esta dualidad hace que este sistema sea objeto de considerable controversia, principalmente sobre qué mecanismo produce este cambio, y cuál es el estado de oxidación de la superficie cuando la dinámica de reacción aumenta [33, 34]. En la fig. 1.4 se puede ver una propuesta de las posibles fases activas del rutenio cuando éste es expuesto a oxígeno.

Un cambio sustancial en la superficie del rutenio que influye en su reactividad es su posible oxidación. Existe una gran polémica en la literatura con respecto al papel activo que tienen el rutenio y el óxido de rutenio en la oxidación del monóxido de carbono

1.5 Objetivos del trabajo y cuestiones abiertas

[35, 36]. En cuanto a los defectos superficiales, hay estudios que afirman que el CO se adsorbe de forma molecular en las terrazas del rutenio metálico, mientras que en los escalones se disocia. Además los escalones son el lugar donde el oxígeno activo se acumula para producir la reacción de oxidación [37, 38].

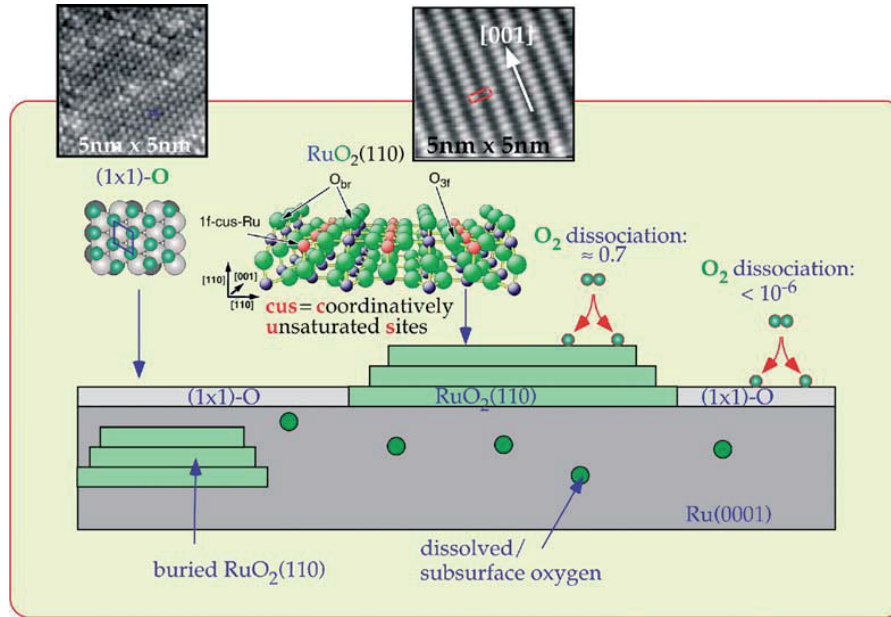


Figura 1.4: Figura correspondiente al artículo [39], en la que se ilustra una propuesta de las distintas fases activas en el rutenio bajo exposición al oxígeno. En ella se observa tanto la formación de una capa superficial de O(1x1) (derecha e izquierda) como la incorporación de éste a la red para formar RuO₂ (centro).

Un parámetro que con frecuencia se emplea para controlar las reacciones es la coadsorción con oxígeno, ya que éste con frecuencia modifica la reactividad de las superficies. En el caso que nos ocupa, el oxígeno no puede adoptar únicamente este papel, ya que es uno de los elementos reactivos, pero un exceso o defecto con respecto a la relación estequiométrica hará que pueda tomar también parte en otros roles.

1.5. Objetivos del trabajo y cuestiones abiertas

El objetivo de este trabajo es, principalmente, conocer de qué forma la modificación mediante bombardeo iónico de dos superficies (TiO₂ y Ru) mediante bombardeo iónico altera su estructura, composición y/o respuesta química. En relación con estos objetivos

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

generales y con los tres temas de resultados expuestos, nos podemos plantear una serie de cuestiones que en este momento se encuentran abiertas.

En lo que a la modificación de óxidos mediante bombardeo iónico se refiere, no existe una descripción clara sobre cuál es el efecto que se produce sobre la estructura durante el proceso. Con respecto a esto, la pregunta principal que nos podemos hacer es: ¿Se puede describir la estructura resultante en base al óxido original con abundancia de defectos, se trata de una fase amorfa, o es más bien la estructura correspondiente a un subóxido distinto?

Si contemplamos la hidrofiliidad de un material a escala macroscópica, existen algunas dudas sobre las que cabe preguntarse. Algunas de ellas son: De las posibles contribuciones a través de las que el bombardeo puede afectar a la hidrofiliidad (morfología, estequiometría, estructura), ¿cuál de ellas es la predominante? ¿Puede hacer esta modificación que existan diferencias en el proceso de nucleación - como por ejemplo en la densidad de centros de nucleación iniciales - y condensación de gotas a partir de la humedad ambiental?

En cuanto a la catálisis de la oxidación del CO sobre la superficie del rutenio, tenemos en cuenta principalmente la introducción de defectos como finalidad del bombardeo iónico. A partir de ésta, las principales cuestiones que nos podemos hacer son: ¿Influyen los defectos inducidos por el bombardeo en el grado de oxidación de la superficie tras la reacción? De las posibles fases creadas en la superficie del rutenio (monocapa de oxígeno, preóxido, RuO_2), ¿cuál de ellas es la más activa para esta reacción?

1.6. Organización

Este trabajo está organizado en 6 capítulos, que se describen a continuación:

En este primer capítulo hemos realizado una breve presentación de los materiales cuyas propiedades vamos a estudiar y a la técnica del bombardeo iónico, exponiendo también el interés de los estudios llevadas a cabo.

En el segundo capítulo de este trabajo describimos las distintas técnicas que se han empleado a lo largo de éste.

Los capítulos 3, 4 y 5 exponen y discuten los resultados más relevantes obtenidos en este trabajo. Los capítulos 3 y 4 versan sobre las propiedades del óxido de titanio, que en este caso son la modificación estructural y la modificación en su interacción con

el agua, respectivamente. El capítulo 5 explora la actividad catalítica de las superficies de rutenio, que pueden encontrarse o no en estado oxidado.

En el capítulo 6 realizamos un breve compendio de los resultados, exponiendo las conclusiones obtenidas a lo largo del trabajo.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

2.1. Técnicas Experimentales

2.1.1. Sistema de ultraalto vacío

Dentro de la campana de ultraalto vacío, con una presión base de 10^{-10} mbar, se hallan técnicas tanto de modificación de la superficie como de caracterización de ésta. El sistema está dividido en una campana principal y una campana secundaria.

En la cámara principal se encuentran las técnicas de: bombardeo iónico, filamento de calentamiento, evaporador, espectroscopia de electrones Auger, difracción de electrones de baja energía y cuadrupolo de masas. Esta cámara cuenta con un manipulador central que permite modificar la posición de la muestra en los ejes x , y y z , así como rotarla alrededor del eje vertical.

La cámara secundaria se utiliza para llevar a cabo la técnica de espectroscopia de absorción de infrarrojo, ya que se encuentra diseñada para que la muestra quede situada en el camino óptico entre la fuente y el detector de infrarrojo. Esta cámara cuenta con una llave que permite aislarla completamente de la cámara principal, pudiéndose así alcanzar altas presiones en ella sin que esto afecte al resto del sistema. Así mismo cuenta también con un manipulador que permite controlar la posición y orientación de la muestra dentro de esta campana.

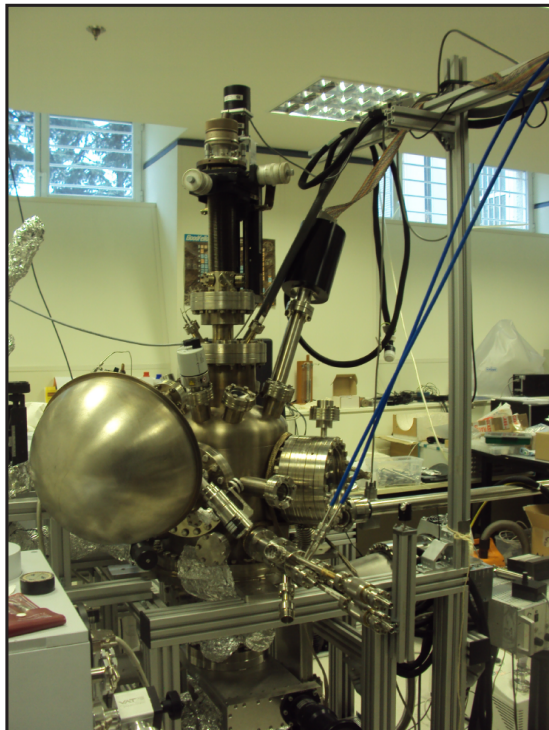


Figura 2.1: Imagen de la campana principal del sistema de ultraalto vacío utilizado en este trabajo y perteneciente al Grupo de Ciencia de Superficies de la UCM.

Con el fin de evitar la completa evacuación del sistema cada vez que se extrae o introduce una muestra en él, además de las dos campanas se dispone de una precámara de volumen reducido que permite una evacuación rápida hasta 10^{-6} mbar, en la cual se introduce la muestra durante unas horas antes de trasladarla a la cámara principal. El movimiento de la muestra entre las dos campanas, así como entre éstas y la precámara, se realiza mediante la barra de transferencia, que se controla desde el exterior mediante un sistema de sujeción magnético.

La obtención del vacío de las campanas se realiza mediante bombas rotatorias, bombas turbomoleculares y una bomba iónica asistida por una sublimadora de titanio. En la fig. 2.2 se muestra un esquema de la disposición de los distintos elementos del sistema de evacuación.

Las bombas rotatorias, que son bombas de aceite que generan un vacío previo, sirven de soporte a las bombas turbomoleculares, que trabajan en el régimen de vacío mole-

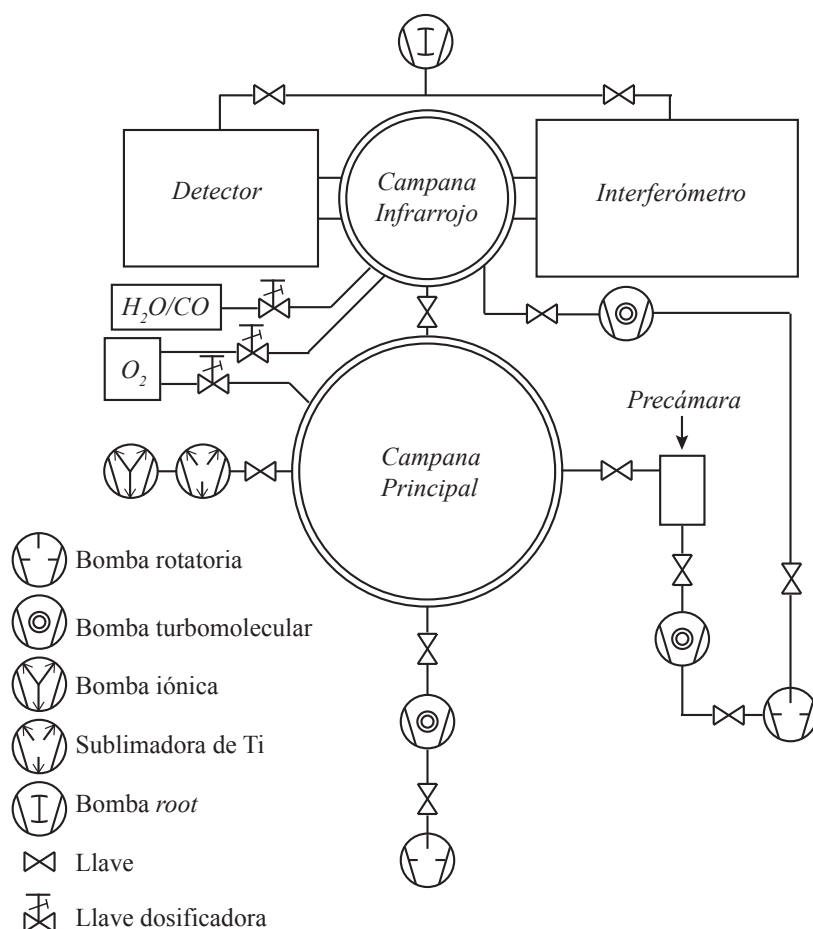


Figura 2.2: Esquema de la distribución de las bombas de vacío y válvulas en el sistema de ultraalto vacío que se ve en la fig. 2.1.

cular hasta llegar a obtener presiones de 10^{-8} mbar en un periodo corto de tiempo. La bomba iónica es una bomba de captura que trabaja en combinación con la sublimadora de titanio, la cual evapora regularmente cierta dosis de este material para que atrape los gases residuales contra las paredes del sistema. Para llegar a un estado de vacío óptimo en un periodo razonable de tiempo, tras alcanzarse una presión suficientemente baja se procede a calentar homogéneamente el sistema mediante resistencias flexibles, con el fin de que las moléculas de agua adheridas a las paredes se desorban con mayor facilidad. El vacío tanto del detector como del emisor de infrarrojo se obtiene mediante una bomba *root*. Esta bomba, similar a las rotatorias en algunos aspectos, se diferencia de éstas en que es una bomba seca.

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El sistema cuenta con tres entradas de líneas de gases, las cuales permiten la introducción de distintos gases tanto en la campana principal como en la secundaria. En estas líneas se mantiene el vacío mediante una bomba rotatoria y una turbomolecular.

2.1.2. Bombardeo iónico de baja energía

El bombardeo iónico es una herramienta de modificación de la superficie que se utiliza en el interior del sistema de ultraalto vacío. En este trabajo se ha empleado un cañón de iones de baja y media energía (entre 0.1 y 5 keV) de *Vacuum Generator EXOS*.

Este cañón dispone de un sistema de bombeo diferencial, el cual consiste en la colocación de una línea de evacuación cerca de la cámara de ionización. Esto hace que disminuya en gran medida la proporción de átomos no ionizados, ya que éstos no están acelerados, siendo así necesaria una menor presión total en el sistema para un mismo flujo de iones incidentes sobre la muestra y disminuyendo considerablemente la introducción de impurezas en el sistema. Se utiliza un gas noble, que en nuestro caso es el argón, para minimizar la interacción química de los iones con los átomos del material.

El cañón tiene también un sistema de lentes electrostáticas que permite focalizar el haz y deflectorlo. Además dispone también de un sistema de barrido del haz de iones para favorecer un bombardeo homogéneo sobre la muestra, el cual también permite localizar el bombardeo sobre una zona concreta de ésta, pudiéndose tener sobre una misma superficie parte modificada y parte en su estado original para una posible comparación. La caja de Faraday en el manipulador permite medir el flujo incidente de iones.

El bombardeo iónico con iones de Ar^+ de baja energía sobre la superficie de un monocristal provoca principalmente dos efectos [11]:

- Modificación de la topografía de la superficie aumentando su rugosidad: se crean montículos y depresiones en la superficie, quedando vacantes e islas de vacantes en ella. El grado de rugosidad depende principalmente del flujo de iones al que se ha expuesto la muestra durante el bombardeo y de su energía.
- Creación de defectos por debajo de la superficie: a lo largo de unas pocas monocapas por debajo de la superficie también aparecen defectos, la mayoría de ellos de tipo puntual, como las vacantes y los intersticiales, los cuales a su vez interaccionan para formar aglomerados de vacantes o de intersticiales.

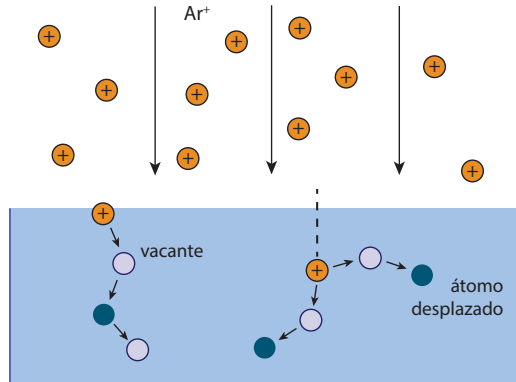


Figura 2.3: Esquema de la inducción de daño superficial mediante el bombardeo iónico. Al incidir los iones sobre la superficie, provocan tanto daño directo como cascadas de defectos, las cuales pueden alcanzar una profundidad considerablemente mayor que el daño primario.

En este trabajo empleamos el bombardeo con el fin de estudiar con detalle estos efectos en el caso del dióxido de titanio y el rutenio, y de observar cómo afectan a las distintas propiedades superficiales de estos materiales.

2.1.3. Calentamiento por bombardeo electrónico

Además del bombardeo iónico, para modificar la superficie se dispone de un filamento que permite el control de la temperatura de la muestra cuando ésta se haya en el manipulador de la campana principal. Mediante una fuente de corriente de 5 A se controla la emisión de electrones, mientras que éstos se aceleran hacia la muestra mediante un potencial aplicado entre ésta y el filamento por una fuente de tensión.

La monitorización de esta temperatura se realiza mediante un termopar tipo K (cromel/alumel) para un rango de temperaturas inferiores a 650 °C y un pirómetro para temperaturas superiores a 650 °C.

2.1.4. Cuadrupolo de masas (QMS)

El QMS (Quadrupole Mass Spectrometer) es una herramienta que sirve para analizar el contenido de gases que hay en cada momento en el interior de la campana. Se trata de un espectrómetro de masas que funciona con el siguiente proceso: los átomos del gas residual se ionizan mediante un filamento y se aceleran hacia un conjunto de cuatro barras entre las que se establece una diferencia de potencial. Esta diferencia de

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

potencial, que barre el rango correspondiente, según la relación carga-masa (Q/m), del intervalo de masas que se desee, hace que sólo los iones de una masa concreta pasen por la abertura del detector, identificándose así los elementos que componen el gas residual. La principal función del QMS en este sistema es la asistencia para la detección de fugas, si bien también sirve para detectar la pureza de los gases que se introducen en la campana.

El cuadrupolo utilizado en este sistema es el modelo *VG Quadrupoles* de *Fisons Instruments*.

2.1.5. Evaporador térmico

El crecimiento de una lámina delgada de un material sobre otro que hace de sustrato se realiza mediante un evaporador térmico situado en la campana principal. El proceso de evaporación consiste en el calentamiento de un material mediante un filamento y su emisión hacia el interior de la campana mediante la aplicación de una diferencia de potencial. Por medio del manipulador principal se sitúa la muestra en una posición tal que queda enfrentada a la abertura del evaporador. Para una mejor regulación del proceso, esta abertura cuenta con una compuerta que permite bloquear la evaporación del material sobre la muestra aún cuando el material está emitiéndose y la muestra está en la posición adecuada.

El evaporador utilizado en este sistema es un *Electron Beam Evaporator* modelo *EBE-4* de *Specs*. Este evaporador dispone de 4 filamentos, de fómra que puede evaporar 4 materiales distintos sin necesidad de modificar externamente el dispositivo. Dos de estos materiales se encuentran en forma de varilla, mientras que los otros dos se encuentran en forma de polvo dentro de sendas barquillas de porcelana. El material que se utiliza en este trabajo, el oro, se evapora desde el interior de una de las barquillas.

2.1.6. Espectroscopia de electrones Auger (AES)

La técnica de caracterización AES (Auger Electron Spectroscopy) permite conocer la composición superficial de un material, tanto de manera cualitativa como cuantitativa. Una de sus principales ventajas es su resolución superficial, ya que la profundidad de la que se recogen los electrones es del orden del nanómetro. Cuando, mediante la incidencia de electrones acelerados por un cañón, se arranca un electrón de las capas internas de un átomo, queda un hueco que puede rellenar un electrón perteneciente

a un nivel de energía externo. Al desexcitarse, este segundo electrón puede ceder la energía sobrante en forma de fotón, pero también puede ocurrir que se la transfiera a otro electrón, el cual es emitido del átomo. Este último electrón es el electrón Auger, cuya energía cinética corresponde aproximadamente a la diferencia entre la energía de la primera transición electrónica y la energía de ionización del electrón emitido, tal y como describe la siguiente ecuación:

$$E_K \simeq E_C - E_{B_1} - E_{B_2} \quad (2.1)$$

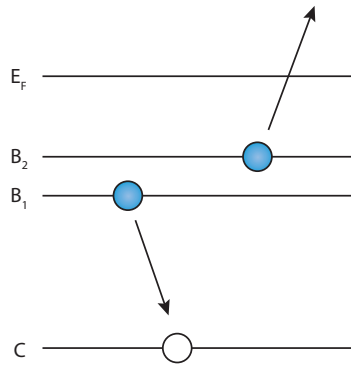


Figura 2.4: Esquema del proceso Auger en el que se representa un electrón de un nivel externo cayendo a un hueco de un nivel interno, y otro electrón que aprovecha esta energía y se desliga del átomo.

donde C es el nivel interno y los niveles B_1 y B_2 son en los que quedan finalmente los huecos. Estos dos niveles usualmente son subniveles correspondientes a una misma capa. Las energías de los niveles son consideradas en su valor absoluto. Hay que destacar que esta ecuación no toma en consideración los ajustes finos para la energía de los niveles, como son las energías de relajación, por lo que es considerada una aproximación de primer orden.

La diferencia entre niveles de energía, al depender del tipo de átomo y de su ambiente químico, proporciona información sobre la composición de la muestra y del estado químico y cantidad de los elementos que hay en ella.

El hecho de que la posición de los picos de la espectroscopia Auger se vea afectada por el estado químico de cada elemento es conocido como *chemical shift*, y viene dado

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

por el hecho de que la energía de los niveles atómicos varía según la ionización del elemento. Debido a esto, la energía cinética de los electrones Auger decrece al aumentar la valencia y la diferencia de electronegatividad del elemento, y aumenta según aumenta el radio del ión. Esto nos permite tener información sobre el estado de oxidación de un elemento a partir de la forma y posición de los picos del espectro.

El cañón de electrones utilizado en este trabajo es el modelo *807 electron gun supply*, de *Fisons Instruments*. El analizador empleado es el modelo *VG 100 AX*.

2.1.7. Difracción de electrones de baja energía (LEED)

La técnica de caracterización LEED (Low Energy Electron Diffraction) permite obtener información sobre la estructura cristalográfica de las últimas capas de una muestra. Se basa en la difracción que producen los planos cristalográficos de la muestra al incidir sobre ellos un haz de electrones. Los electrones difractados se recogen en una pantalla en la cual aparecen puntos en las direcciones en las que la interferencia es constructiva, de forma que cada uno de ellos se corresponde con una dirección cristalográfica superficial. El conjunto de puntos sobre la pantalla representan la red recíproca de la superficie.

Esta técnica aplicada a la superficie es equivalente a la técnica de difracción de rayos X que se usa para caracterizar el volumen. El sistema empleado en este trabajo es el *VG-Microtech 8011*.

La información que se obtiene del patrón de difracción es la siguiente: a partir de la posición de los puntos, se puede conocer el tamaño, la simetría y el alineamiento rotacional de la celda unidad del adsorbato con respecto a la del sustrato; de la intensidad de los puntos, se pueden conocer las posiciones atómicas dentro de la celda unidad. Esta técnica presenta diversas ventajas, como son la gran sensibilidad superficial a los electrones, el montaje experimental sencillo y el bajo coste que supone. Además, permite la obtención inmediata del patrón de difracción, que se puede observar a simple vista.

En la siguiente figura se puede ver una representación esquemática de esta técnica.

Como se observa en la figura, el haz de electrones emitido por el cañón a un potencial $-V_0$ incide perpendicularmente sobre la muestra, que está conectada a tierra, y es luego reflejado en varias direcciones debido a la interferencia de las direcciones cristalográficas. Los haces reflejados atraviesan primero dos rejillas que están conectadas a tierra, y

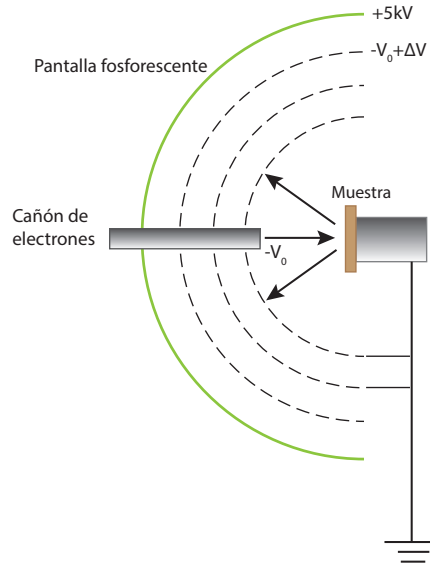


Figura 2.5: Esquema del sistema del LEED.

luego una tercera rejilla que está conectada a un potencial ligeramente más positivo que el de emisión de electrones; de esta forma se filtran los electrones que han sufrido choques inelásticos o procesos secundarios. Finalmente, los electrones son acelerados por un potencial de 5 kV a la pantalla fosforescente en la que son recogidos y quedan representados.

La gran sensibilidad superficial, tanto del LEED como de la espectroscopia Auger, se consigue gracias a la elección del valor óptimo para la energía de los electrones incidentes. Este valor se puede determinar mediante la curva universal del recorrido libre de los electrones, la cual presenta un mínimo (~ 5 nm) para energías de varias decenas de eV.

2.1.8. Microscopio Electrónico de Transmisión y Barrido (STEM)

El STEM (Scanning Transmission Electronic Microscope) es una técnica que conjuga algunas de las ventajas del microscopio electrónico de barrido (SEM) con algunas del microscopio electrónico de transmisión (TEM), obteniéndose como resultado una técnica de microscopía de muy alta resolución.

El STEM es un tipo de microscopio electrónico de transmisión. Debido a que el haz

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

debe atravesar la muestra, esta técnica sólo se puede aplicar a muestras suficientemente finas. Sin embargo, el STEM se distingue del TEM convencional porque enfoca un haz de electrones muy focalizado en un punto de la superficie, barriendo luego sobre ésta, como hace un SEM.

Si se combina el uso de un STEM con un detector de ángulo alto, es posible formar imágenes con resolución atómica en las que el contraste está directamente relacionado con el número atómico.

Es posible realizar EELS (espectroscopia de pérdida de energía de los electrones) en el STEM si éste se combina con un espectrómetro de electrones. El haz convergente del STEM proporciona información local de la muestra, con una resolución que puede llegar a ser atómica, mientras que con el EELS es posible identificar los elementos e incluso la estructura atómica o el enlace químico de columnas atómicas.

Otras técnicas de análisis que se emplean frecuentemente en este instrumento son la espectroscopia de dispersión en energía de rayos X (EDX) y la obtención de imágenes de campo oscuro anular (ADF). El barrido del haz sobre la muestra hace que la información obtenida con las técnicas complementarias se localice espacialmente. El hecho de poder obtener simultáneamente varias de las señales hace que sea posible correlacionar las imágenes y los datos cuantitativos.

Las medidas de STEM de este trabajo se han realizado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica, CNME-UCM. Las medidas de EELS con gran resolución espacial fueron tomadas en un microscopio JEOL JEM-ARM200F con corrección de aberración operado en modo STEM, equipado con un cañón de emisión de campo frío y un espectrómetro cuántico Gatan.

2.1.9. Sistema de espectroscopia de absorción de infrarrojo (IRAS)

El sistema de ultra-alto vacío dispone de una cámara menor que forma parte del sistema de espectroscopia de absorción de infrarrojo (IRAS), que consta también de un interferómetro y un detector.

Esta espectroscopia es una técnica que permite una caracterización de la superficie a nivel fisicoquímico, ya que sirve para determinar las moléculas que están adsorbidas sobre una superficie, así como su posición y orientación, a partir de sus modos de vibración.

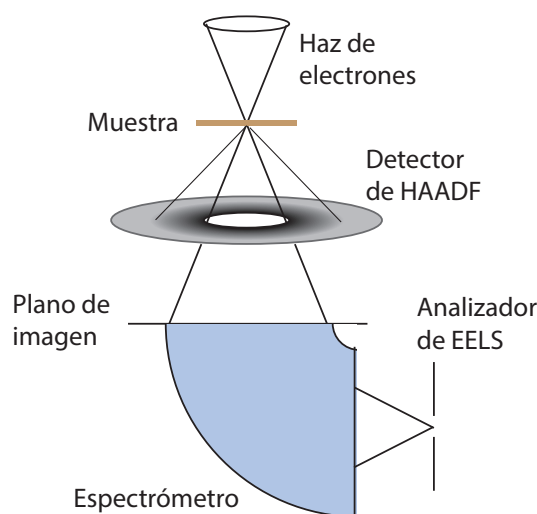


Figura 2.6: Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión y barrido (STEM). En él se puede obtener, a partir de una misma muestra, tanto una imagen del espacio real como un espectro de espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS), que proporciona información de la composición química local.

La cámara en la que se llevan a cabo estas medidas tiene dos entradas de líneas de gases, y se puede aislar del resto del sistema, permitiéndose que en ella se alcancen altas presiones de hasta 1 mbar. El sistema de IRAS empleado en este trabajo es el modelo *Vertex 80V*.

La espectroscopia molecular se basa en la interacción de la radiación con la materia. Dependiendo de las energías con las que se trabaje, las excitaciones con las que se interacciona son distintas. En el caso del infrarrojo medio ($\lambda \in (2,5 - 50)\mu m$), las transiciones que se pueden observar son las de las vibraciones fundamentales.

Para que una molécula pueda interaccionar con la radiación, absorbiendo parte de ella, debe excitarse un modo de vibración que suponga un cambio en el momento dipolar. Esto ocurre en moléculas con un momento dipolar permanente, o en moléculas que, a pesar de no tener momento dipolar debido a su simetría, presentan cambios en éste en los modos de vibración asimétricos. No puede darse, en cambio, en moléculas de un solo elemento.

Debido a que cada frecuencia de vibración es propia de un enlace, y sensible a las tensiones a las que éste está sometido, la información que se obtiene al realizar un

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

espectro se refiere tanto a las moléculas que hay adsorbidas sobre una superficie, como a la posición y a la orientación de éstas.

La espectroscopia de absorción de infrarrojo se puede realizar en modos de reflexión o de transmisión. El modo de reflexión es más adecuado para muestras opacas y de superficie altamente reflejante, como el rutenio, mientras que el modo de transmisión es más adecuado para muestras de superficie poco reflejante y transparentes o traslúcidas, como puede ser el dióxido de titanio. Ya que en este trabajo usaremos esta técnica con la muestra de rutenio, utilizaremos únicamente el modo de reflexión.

En el este modo, se incide sobre la superficie con un ángulo muy pequeño con respecto a ésta (en nuestro caso, 7°), de forma que se tiene un mayor camino óptico sobre ella y además el campo eléctrico se ve amplificado por la formación de una onda estacionaria obtenida mediante la adición de la onda incidente y la reflejada.

La onda incidente debe estar polarizada en dirección perpendicular a la superficie, ya que la componente paralela a ésta queda apantallada por los electrones de la superficie. Debido a esto, los modos de vibración perceptibles son aquellos que presenten un dipolo que tenga componente perpendicular a la superficie.

El espectrómetro usado en este trabajo es un Espectrómetro de Infrarrojo de Transformada de Fourier. A diferencia de los espectrómetros dispersivos, en los que la longitud de onda es seleccionada por un monocromador, en este tipo de espectrómetro se obtiene el espectro con luz blanca, realizándose luego la transformada de Fourier para obtener la señal en función de la longitud de onda. Los espectrómetros no dispersivos como éste tienen las ventajas de tener una mayor precisión en el número de onda y una mejor relación señal-ruido que los espectrómetros dispersivos [40].

El elemento más importante de estos espectrómetros es el interferómetro. Éste consta de un separador de haz, un espejo fijo y un espejo móvil, mediante el cual hace variar la diferencia de camino óptico entre los dos trayectos del haz. De esta manera la señal resultante depende de la frecuencia según la siguiente fórmula:

$$I(x) = I_0(1 + \cos(2\pi\nu x)) \quad (2.2)$$

Esta señal, recogida por el detector, puede ser descompuesta para obtener de ella la transformada de Fourier, que representa finalmente el número de cuentas frente al número de onda.

La magnitud que se representa en el espectro en función del número de onda es la transmitancia, que es el cociente de la radiación transmitida entre la incidente. Debido a que la interacción con los átomos provoca la absorción de parte de la radiación incidente, los modos de vibración de las moléculas vendrán representados por bandas y picos negativos en el espectro.

En las cuantificaciones realizadas en este trabajo, la cantidad de un gas se mide realizando la integral del área correspondiente a la absorción producida por éste en el espectro de transmisión. Este área es proporcional a la cantidad de gas, si bien el valor obtenido vendrá dado en unidades arbitrarias. Este método es útil para conocer la evolución de la cantidad de gas cuando ésta varía, como ocurre a lo largo de una reacción química.

2.1.10. Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM)

El microscopio de fuerzas atómicas es un instrumento que permite caracterizar la topografía de la superficie de un material. Se trata de una técnica de fácil utilización, ya que la muestra no requiere de ninguna preparación previa específica y se puede realizar al aire.

El microscopio consiste en una punta sujeta a una micropalanca elástica que se somete a una vibración mientras se escanea la muestra. Durante el barrido se mide la fuerza entre la muestra y la punta por medio de la monitorización de la deflexión del cantiléver frente a su posición sobre la muestra, como se muestra en el esquema de la fig. 2.7.

Alternativamente, es posible representar la posición de la altura con respecto a la traslación. Esta altura se controla mediante un ciclo de retroalimentación, que hace que la fuerza entre la punta y la muestra se mantenga en un valor constante.

En la mayor parte de las aplicaciones, la imagen se obtiene a partir de la repulsión de corto alcance. Dependiendo de las fuerzas entre punta y muestra que se quieran medir, la punta puede ser de distintos materiales. En nuestro caso la interacción que se mide para obtener las imágenes de topografía es la producida por las fuerzas de Van der Waals; la punta que se utiliza para ello es de silicio, y el modo de trabajo es el de modulación en amplitud.

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

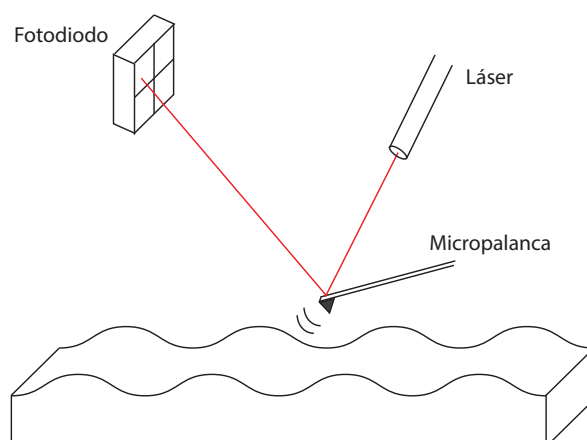


Figura 2.7: Representación esquemática del funcionamiento del AFM sobre una superficie.

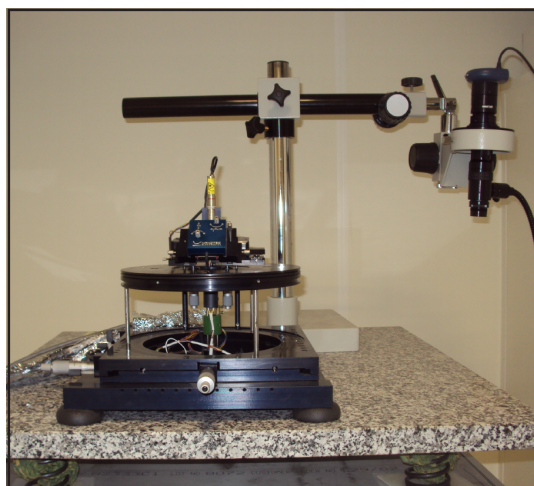


Figura 2.8: Imagen del microscopio AFM utilizado en este trabajo. Tras él, microscopio óptico utilizado para una mejor colocación de la muestra, especialmente cuando interesa situarse sobre una zona concreta de ésta.

En este trabajo se utiliza un AFM modelo *Cervantes FullMode* de *Nanotec Electronics* (fig. 2.8), controlado por una electrónica modelo *Dulcinea*. El software que se utiliza para optimizar y analizar las imágenes es el WSxM5.0.

2.1.11. Sistema de medida del ángulo de contacto

La medida del ángulo de contacto en equilibrio (ángulo de Young) es una medida que aporta mucha información sobre la hidrofiliidad de un material, ya que el ángulo de equilibrio y la tensión de la interfaz material-agua están relacionados mediante la ecuación de Young:

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (2.3)$$

Donde θ_Y es el ángulo de Young y γ las tensiones superficiales de las distintas interfaces [41].

Para realizar medidas del ángulo de contacto se utiliza el sistema de medida DSA (Drop Shape Analysis). Se trata de un sistema sencillo, aunque muy útil: consiste en un dosificador controlado por el programa DSA v1.91.1.1, que a su vez dispone de un *software* mediante el cual se puede calcular, tanto de forma estática como dinámica, el ángulo de contacto de una gota con forma de casquete esférico con una superficie. La obtención de la imagen se realiza mediante una cámara digital unida al sistema. El programa dispone de varios métodos para hacer este análisis, de los cuales en este caso se ha empleado el *Circle Fitting*, ya que es el que permite realizar adecuadamente ajustes para un menor ángulo de contacto.

Otra medida de importancia para estudiar la hidrofiliidad de una superficie es la observación mediante microscopía óptica de la condensación de agua sobre la superficie. Para ello se ha utilizado una celda Peltier refrigerada, de forma que se puede controlar la temperatura de la muestra y lograr la condensación de la humedad atmosférica sobre su superficie. Este método permite observar la forma de las gotas, de tamaño micro- y milimétrico, según nucleen y crecen sobre cada una de las superficies, y analizar las diferencias entre ellas. El microscopio óptico utilizado para este estudio es el modelo *Olympus BX60M*.

2.1.12. Difracción convencional de rayos X (XRD)

Este conjunto de medidas se ha realizado en el Centro de Asistencia a la Investigación de Difracción de Rayos X.

Los Rayos X convencionales, como son los emitidos por una fuente de Cu, proporcionan una serie de herramientas para el estudio estructural de los materiales. Las utilizadas en este trabajo son las que se detallan a continuación.

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En primer lugar, hemos hecho uso de las medidas de difracción convencionales, en configuración Bragg-Brentano (medidas θ - 2θ). Haciendo un barrido con los ángulos de incidencia y detección paralelamente, se obtienen picos de intensidad provocados por la interferencia de la reflexión de planos consecutivos. Mediante la longitud de onda (en nuestro caso, $\lambda(K_\alpha)=1.5406 \text{ \AA}$) y la diferencia de camino óptico, se obtiene la distancia interplanar. Al ser el ángulo de incidencia el mismo que el ángulo de detección, se tiene que los planos que provocan la reflexión son paralelos a la superficie. A partir de la distancia interplanar se obtiene información sobre la estructura del material, ya que es característica de ésta, y sobre su orientación.

Por otra parte, las curvas *rocking* miden la desviación de una familia de planos con respecto a la normal de la superficie medida. Es decir, dada una distancia interplanar (un ángulo 2θ fijo), se hace girar la muestra levemente sobre uno de los ejes contenidos en el plano, de forma que ahora los planos que provocan la difracción en el pico no serán paralelos a la superficie. En la fig. 2.9 se muestra una representación esquemática de esta técnica.

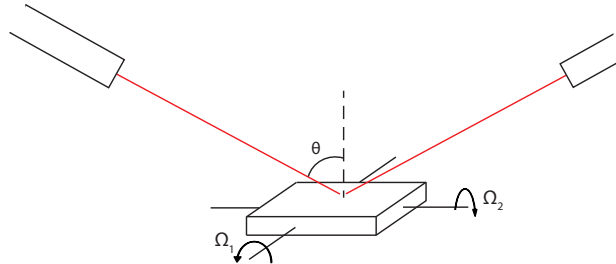


Figura 2.9: Esquema de la técnica empleada para realizar curvas *rocking*. Para un ángulo $\theta - 2\theta$ fijo, la muestra se rota a lo largo de sus ejes Ω_1 y Ω_2 .

Para un monocristal perfecto, la anchura típica de una curva rocking es de varias décimas de grado. Sin embargo, este parámetro se puede ver alterado, principalmente debido a la existencia de una cierta dispersión en la inclinación de los planos de la familia estudiada.

Estas dos técnicas han sido las que hemos usado sistemáticamente en este trabajo. Sin embargo, también hemos hecho uso de otras técnicas:

La técnica de difracción mediante incidencia rasante busca el mismo tipo de señal que la difracción convencional, pero con un movimiento relativo del tubo y el detector

distintos a éste, de forma que la señal detectada provenga tan solo de la superficie del material.

La medida se realiza de la siguiente manera: la muestra se gira de forma que el haz incida sobre ella con un ángulo constante, mientras que el detector se mueve realizando un barrido en el ángulo. El ángulo de incidencia que se usa es de unos pocos grados, de manera que la señal penetra poco en el material, dando información de las capas más superficiales de éste.

En esta técnica los planos que se detectan no son paralelos a la superficie, sino que deberán tener una cierta inclinación, la cual depende del ángulo al que esté situado el detector en cada momento. Para ser detectados, los planos deberán seguir cumpliendo la ley de Bragg, al igual que en la difracción convencional, de manera que en este tipo de medida sólo se obtiene señal cuando se cumplen simultáneamente estas dos condiciones. Debido a ello, esta técnica es más versátil para muestras policristalinas, en las cuales cada plano presenta múltiples orientaciones, que para monocristales, en los cuales cada familia de planos se encuentra en unas orientaciones bien definidas y por tanto resulta poco probable que puedan cumplir a un mismo tiempo la ley de Bragg y la condición dada por el detector.

Otra técnica que resulta útil en el estudio de capas delgadas crecidas sobre un sustrato es la reflectometría. En esta técnica se utiliza la reflexión $\theta - 2\theta$ al igual que en la difracción convencional, pero barriendo en un intervalo de ángulos de valores muy bajos.

En el caso de que se tenga una interfaz bien definida entre dos materiales de distinto índice de refracción, el bajo ángulo de incidencia hace que exista interferencia entre las dos superficies, produciéndose oscilaciones en la señal conforme se varía dicho ángulo. A partir de la periodicidad de las oscilaciones se puede obtener el espesor de la capa delgada.

2.1.13. Difracción de rayos X con radiación sincrotrón

Las medidas realizadas usando como fuente de luz la radiación sincrotrón han sido llevadas a cabo mediante el difractómetro de seis círculos en geometría vertical de la rama B de la línea SpLine, perteneciente al sincrotrón ESRF, en Grenoble, Francia.

Además de los seis círculos de los que se dispone para orientar la muestra y el detector, se han añadido otros posibles movimientos que son necesarios para los expe-

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

rimentos de dispersión en interfases. El conjunto de estos elementos está representado en la fig. 2.10.

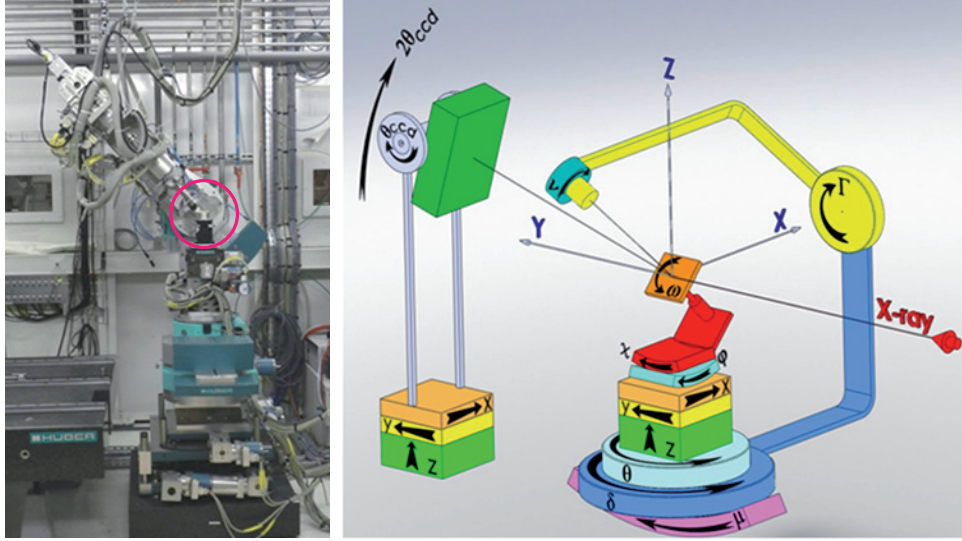


Figura 2.10: A la izquierda, imagen del sistema experimental de la rama B de la línea española SpLine en el ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), en la que se ha señalado la posición de la muestra, que se coloca sobre el sistema de seis círculos y junto a la que se encuentra el detector. A la derecha, esquema en el que se representan los grados de libertad del sistema para poder ajustar convenientemente ángulo y posición. De todos ellos, en nuestros experimentos no se ha usado la plataforma de inclinación de la muestra, de forma que no hemos utilizado el ángulo ω .

Como fuente se utiliza un haz de radiación sincrotrón, producida por el ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). La radiación sincrotrón está formada por rayos X duros ($E \in (10 - 120) \text{ keV}$), que forman un haz de luz coherente. El sistema de radiación sincrotrón permite seleccionar la energía con la que se incide sobre la muestra. En este trabajo se ha usado una energía de 15 keV.

Debido a su interacción con la materia, los rayos X pueden ser dispersados dando lugar a patrones de difracción, lo cual proporciona una valiosa información sobre la estructura del material. Las medidas realizadas en este trabajo han sido principalmente medidas de Difracción de rayos X con incidencia rasante, denominada GIXRD (Grazing Incidence X Ray Diffraction).

Una de las mayores ventajas de la técnica GIXRD es su gran sensibilidad superficial. El difractómetro de seis círculos permite variar a voluntad el ángulo con el que los

2.2 Muestras empleadas: preparación y modificación.

rayos X inciden sobre la muestra, lo cual permite sondear su estructura a diferentes profundidades. Para recoger la intensidad difractada se usa un detector puntual, que tiene tres grados de libertad de forma que puede sondear todo el espacio recíproco. Esto permite obtener la señal de los puntos difractados en distintas direcciones y no sólo el correspondiente al haz especular.

Estas características, propias de este sistema, hacen que la información que se obtiene sea mucho más completa que la obtenida mediante difracción de rayos X convencionales, si bien también es una técnica menos inmediata.

2.2. Muestras empleadas: preparación y modificación.

2.2.1. Dióxido de Titanio (TiO_2)

Las muestras de TiO_2 utilizadas en este trabajo son monocristales de rutilo(110) con una superficie cuadrada de entre 6 y 10 mm de lado. Las muestras han sido compradas a *Surface Preparation Laboratories*.

La obtención de terrazas atómicamente planas se realiza mediante un tratamiento que consta de una fase química y otra térmica [42].

La fase química consiste en la introducción de la muestra en una solución de ácido fluorhídrico (HF) al 20 % durante 20 minutos. Esto hace que se eliminen de la superficie posibles especies adsorbidas, así como las topografías más marcadas del propio material, ya que éste es soluble en HF, aunque se trata de un proceso lento.

La fase térmica consiste en un calentamiento a 800 °C durante 2 horas en atmósfera de aire. Se ha comprobado que ésta es la temperatura idónea ya que a menores temperaturas el perfil de las terrazas es más rugoso y menos homogéneo, mientras que a temperaturas superiores no se observa ningún cambio adicional.

Tras este proceso se tiene una superficie plana, pero no está libre de contaminantes atmosféricos. Esta es la razón por la que, en el caso del estudio de las interacciones de la superficie, se debe continuar la limpieza en ultraalto vacío.

La limpieza en ultraalto vacío consta de un bombardeo suave (30 min con una energía de 1 keV y corriente de 200 nA) y un calentamiento en presencia de oxígeno ($P_{\text{O}_2} = 10^{-7}$ mbar) a 900 °C durante una hora.

En cuanto al proceso de modificación, éste se lleva a cabo sobre la totalidad de la superficie o la mitad de ésta, según interese o no comparar con la misma superficie en

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

su estado no modificado, y dependiendo también de la capacidad de localización de la técnica que se va a usar.

La modificación consiste en un bombardeo con una energía de 3 keV e intensidad de corriente de 400 nA. La duración de este bombardeo depende de la superficie bombardeada: si se bombardea la superficie completa, será de dos horas, mientras que si se modifica sólo la mitad, el tiempo se escala a una hora. La dosis total de iones que recibe la superficie es de 8.4×10^{16} iones/cm².

En el caso de que se vaya a estudiar la interacción de la superficie de la muestra con alguna sustancia, como es el agua, conviene que las condiciones en las que la superficie es expuesta a la atmósfera por primera vez tras su modificación sean controladas.

Para ello, se procede a la hidroxilación de la superficie antes de sacarla del ultraalto vacío. Este proceso consiste en la exposición durante 5 minutos a una atmósfera de agua ($P(\text{H}_2\text{O})=10^{-4}$ mbar), de forma que las vacantes de oxígeno superficiales estén ya cubiertas por grupos hidroxilo antes de la exposición al ambiente.

2.2.2. Rutenio

Los estudios sobre rutenio se han realizado sobre un único monocristal de rutenio(0001) en forma de disco, de 9 mm de diámetro. La muestra fue comprada a *Surface Preparation Laboratories*.

La obtención de una superficie limpia y plana se obtiene mediante bombardeo iónico y calentamiento en vacío.

El bombardeo iónico se realiza a baja energía (1 keV) durante una hora, manteniendo una intensidad $I=200$ nA.

Para el calentamiento se realizan varios ciclos, normalmente tres, que consisten en subidas de temperatura a 1200 °C: los dos primeros se realizan en presencia de una baja presión de oxígeno, mientras que el tercero se realiza en vacío.

El propósito de este calentamiento es la obtención de una superficie plana. La presencia de oxígeno es necesaria para evitar la formación de grafeno en la superficie, ya que el carbono es una impureza nativa en el rutenio y debe ser retirada inmediatamente. Sin embargo, para obtener una superficie limpia se debe volver a calentar en vacío para retirar el oxígeno.

La calidad cristalina de la superficie y la ausencia de especies adsorbidas se comprueban respectivamente mediante las técnicas de LEED y Auger. En caso necesario

2.2 Muestras empleadas: preparación y modificación.

se repite el último paso del proceso hasta obtener un patrón de difracción con puntos suficientemente definidos y un espectro Auger que presente total ausencia de oxígeno y otros posibles adsorbatos.

En el caso de este material, la modificación de la superficie mediante bombardeo iónico se realiza con energía de 1 keV e intensidad de 200 nA durante 45 minutos.

Capítulo 3

Modificación estructural de la superficie del dióxido de titanio

3.1. Introducción

La ciencia de superficies aplicada a óxidos metálicos es un campo relativamente reciente que despierta un interés creciente hoy en día. Este hecho está motivado por el deseo de contribuir a las diversas aplicaciones en las que la superficie de los óxidos juega un papel importante; éstas son muchas, ya que, además del interés directo que pueden presentar sus propiedades, la mayoría de los metales se oxidan inmediatamente cuando son expuestos al ambiente, haciendo que el campo de interés de los óxidos se extienda considerablemente.

Muchos de los estudios que se realizan sobre óxidos metálicos toman como modelo a estudiar el dióxido de titanio. Esto se debe, por una parte, a que este óxido es adecuado para la mayoría de las técnicas usadas en ciencia de superficies. Es fácil adquirir cristales pulidos con alta calidad superficial; además, éstos se pueden reducir fácilmente, lo cual evita que el material se cargue, ya que en su estado estequiométrico es un semiconductor de banda ancha. También se prefiere para los experimentos debido a la gran cantidad de aplicaciones que presenta, ya que se espera que el estudio fundamental de las propiedades superficiales ayude a mejorar éstas en diferentes aspectos.

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SUPERFICIE DEL DIÓXIDO DE TITANIO

Entre las posibles aplicaciones del dióxido de titanio, la más extendida es la de componente de pigmentos artificiales, ya que debido a su alto índice de refracción la forma de polvo de este material presenta un color blanco muy puro. Otra de sus características más explotadas son sus propiedades fotocatalíticas. El dióxido de titanio también se encuentra entre los óxidos que se usan para la fabricación de sensores de gases, los cuales se basan en la variación de la conductividad debido a la reducción u oxidación de la superficie en contacto con un gas.

El hecho de que de manera sencilla se consiga que la superficie del dióxido de titanio se convierta fácilmente en una fase con características eléctricas, y por tanto de conducción, distintas al volumen, hace de este material un buen candidato para los dispositivos de memoria variable [8, 17, 43]. Este es un campo que está actualmente en desarrollo y que está mostrando gran potencial en diversas aplicaciones.

Entre los ejemplos relacionados con estos dispositivos basados en TiO_2 y los subóxidos correspondientes, merece la pena remarcar la propuesta de un *memristor* basado específicamente en TiO [44], la posibilidad del uso de una superficie de $\text{TiO}_2(110)$ intensamente bombardeada como un sustrato óptimo para la escritura de memoria variable en la nanoescala [18], y la descripción de una superficie bombardeada de $\text{TiO}_2(110)$ [45] como un semiconductor transparente de espesor nanométrico.

3.2. Bombardeo iónico

El bombardeo iónico tiene como efecto principal el *sputtering* o arrancado de material. Sin embargo, también puede dar lugar a otros efectos varios, como el de atrapado o emisión de las partículas incidentes, emisión de electrones o cambios en la topografía y la química del material.

Si bien el efecto de la erosión inicialmente se consideraba algo indeseado, con el tiempo ha resultado ser algo conveniente con vistas a diversas aplicaciones, especialmente de modificación y caracterización de superficies, como son las fuentes de iones de erosión para obtener superficies limpias a nivel atómico o como el uso de los iones para crear perfiles de profundidad de láminas delgadas.

En el caso de materiales compuestos, el bombardeo iónico causa con frecuencia un cierto impacto sobre la composición química superficial. Esto se debe a que la tasa de

arrancado de cada uno de los elementos que forman el material es distinta, provocándose que se modifique la estequiometría original en la zona dañada.

La tasa de arrancado de cada elemento depende de varios factores: es importante la masa atómica del elemento, puesto que los átomos de menor masa serán más fácilmente desplazados de su posición que los átomos más pesados. Esto es especialmente notable para bajas energías o bombardeo con iones ligeros. También es importante la energía de ligadura, ya que los elementos más fuertemente ligados al resto del material serán más difíciles de arrancar; este efecto resulta más predominante sobre el dado por la masa cuanto mayor es la energía de los iones incidentes.

La dependencia de la concentración relativa con los parámetros mencionados viene descrita por la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{X_M}{X_O}\right)_s = \left(\frac{X_M}{X_O}\right)_b \left(\frac{A_M}{A_O}\right)^{2m} \left(\frac{U_M}{U_O}\right)^{1-2m} \quad (3.1)$$

donde X^s y X^b son las concentraciones en la superficie y en el volumen (*bulk*) de la muestra, y los subíndices se refieren al metal (M) y al oxígeno (O). Las A_i y las U_i son las masas atómicas y las energías de enlace, respectivamente. El parámetro m es un número comprendido entre 0 y 0.5 que depende de la energía de los iones incidentes [11].

En el caso de los óxidos, ambos factores (masa y energía de ligadura) favorecen el hecho de que el oxígeno tenga una tasa de arrancado mayor que el metal que lo acompaña. Es por esto que es un hecho reconocido el que el bombardeo iónico tiende a reducir químicamente los óxidos [46-48].

Además de los cambios en la composición química, la topografía de la superficie del material se ve siempre afectada por el bombardeo iónico, ya que éste crea defectos tanto en la superficie como por debajo de ella. Los defectos superficiales formados más comúnmente son las vacantes y agregados de vacantes, que en ocasiones se unen formando estructuras complejas [49].

Por otro lado, la formación de defectos subsuperficiales puede hacer que la estructura del material se vea afectada, siendo lo más común que se cree una fase amorfa o se pierda parte del orden de la estructura del material original. Una clara manifestación del hecho de que la superficie pierde parte de su definición estructural es la común observación de la degradación del patrón de difracción cuando se bombardea una superficie.

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SUPERFICIE DEL DIÓXIDO DE TITANIO

Las condiciones de energía e intensidad bajo las que se realiza un bombardeo pueden ser un aspecto muy importante a la hora de comprobar los efectos que tiene éste sobre el material. En este trabajo hemos llevado a cabo la modificación de la superficie de la muestra mediante bombardeo iónico de iones Ar^+ de una energía de 3 keV.

3.3. Resultados experimentales

3.3.1. Caracterización de la topografía

La superficie del $\text{TiO}_2(110)$ con estructura rutilo muestra, según realizamos el ciclo de limpieza sobre ella, terrazas atómicamente planas separadas por escalones monoatómicos. Estos escalones tienen una altura equivalente a la mitad de la celda unidad en la dirección $[110]$, esto es, de 3.2 Å. En la fig. 3.1 se puede observar una imagen de este tipo de superficie.

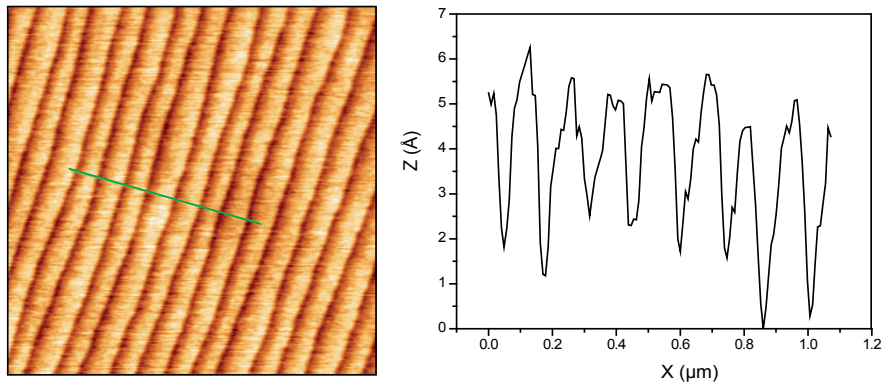


Figura 3.1: Imagen de topografía de la superficie plana obtenida mediante AFM y perfil a lo largo de la línea señalada. En ambos se observa la presencia de terrazas, de una extensión superior a 100 nm, separadas por escalones monoatómicos.

Tras incidir mediante altas dosis de bombardeo iónico de baja energía sobre esta superficie, se puede ver que las terrazas desaparecen de la topografía en la mayoría de los casos, si bien en ocasiones se siguen apreciando restos de ellas. Además, se produce un aumento general de la rugosidad.

En las fig. 3.2 se observa la topografía de la superficie modificada, que presenta una clara diferencia con la superficie plana mostrada en la fig. 3.1. Se aprecia que la rugosidad aumenta tras el bombardeo iónico, como es de esperar, si bien no pasa del

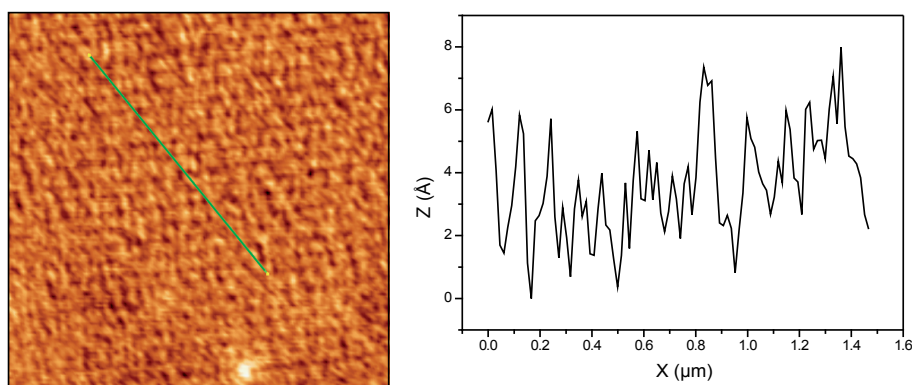


Figura 3.2: Imagen de topografía de la superficie modificada y perfil a lo largo de la línea señalada. Se observa que la rugosidad aumenta con respecto a la superficie plana, si bien este aumento es cuantitativamente pequeño y en la imagen se aprecian aún las terrazas.

orden del nanómetro. Éste sigue siendo un valor muy bajo en comparación con otros sistemas, en los que el bombardeo iónico induce una amplia rugosidad, a veces asociada a la nanoestructuración de la superficie del material [50]. Tampoco se observa la aparición de los llamados “ripples”, estructuras alargadas que se forman especialmente en los casos de bombardeo iónico en que la incidencia de los iones es rasante [51].

3.3.2. Caracterización química mediante AES

Como hemos explicado anteriormente, la reducción de la mayoría de los óxidos al ser sometidos a un bombardeo iónico es un hecho bien conocido. En este caso, utilizamos la espectroscopia Auger para comprobar este hecho, ya que es una técnica que permite la monitorización del cambio producido en la superficie a nivel químico.

Los resultados se pueden observar en fig. 3.3, que representa el espectro de la superficie plana y la modificada tanto en su forma integral como en su forma derivada. En ellos se pueden distinguir los picos correspondientes tanto al titanio como al oxígeno.

La diferencia más inmediata que se observa entre los espectros de ambas superficies es la relación entre el área de los picos. Suponiendo que la relación entre el oxígeno y el titanio en la superficie inicial se corresponde con la proporción estequiométrica (2:1), calculamos mediante la relación de áreas que en la superficie modificada la proporción O/Ti pasa a ser de 1.2:1. Esto confirma la reducción estequiométrica de la superficie provocada por el arrancado preferencial del oxígeno.

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SUPERFICIE DEL DIÓXIDO DE TITANIO

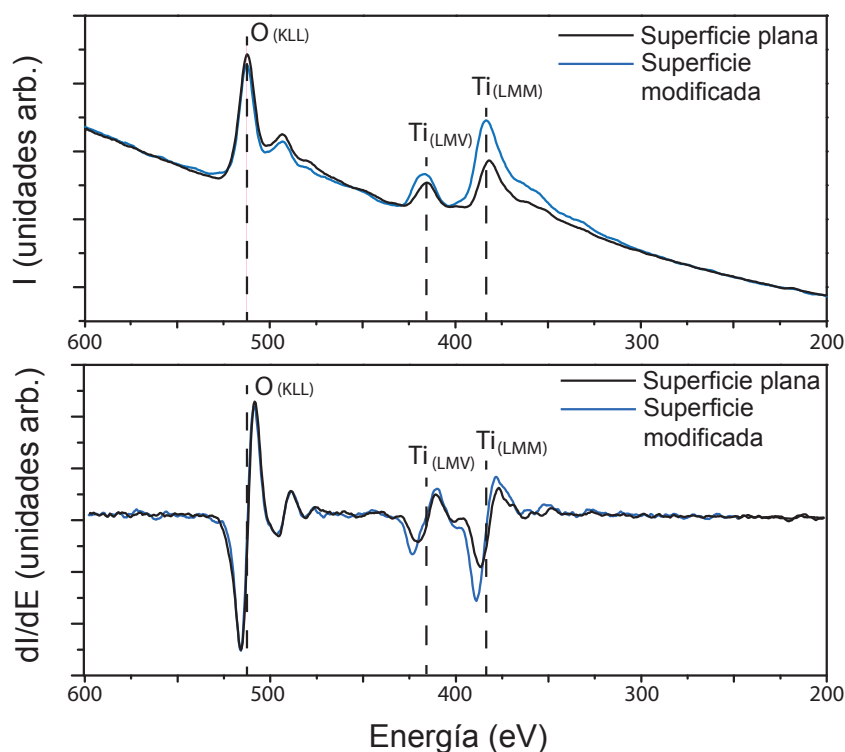


Figura 3.3: Espectro de electrones Auger representado en forma integral (arriba) y en derivada (abajo). De la comparación entre la superficie plana y la sometida a bombardeo iónico, se deduce que éste ha provocado la reducción superficial del óxido.

El otro cambio que se observa es un leve desplazamiento de los picos del titanio hacia mayores energías, esto es, hacia estados más reducidos. Visualmente esto se manifiesta en la aparición de un hombro en los picos ya existentes, el cual se asocia concretamente a la aparición de las componentes de Ti^{3+} y Ti^{2+} [52][47]. Este hombro se aprecia más claramente en el pico LMV que en el LMM debido a que la transición correspondiente al primero es más sensible a los cambios en el estado de oxidación.

3.3.3. Caracterización estructural mediante difracción de rayos X convencionales

La técnica de difracción mediante rayos X convencionales en configuración Bragg-Brentano (medidas θ - 2θ) permite el análisis de la periodicidad de la red del material en la dirección perpendicular al plano de la superficie. Hemos realizado medidas de este tipo tanto sobre la superficie plana como sobre la superficie modificada.

3.3 Resultados experimentales

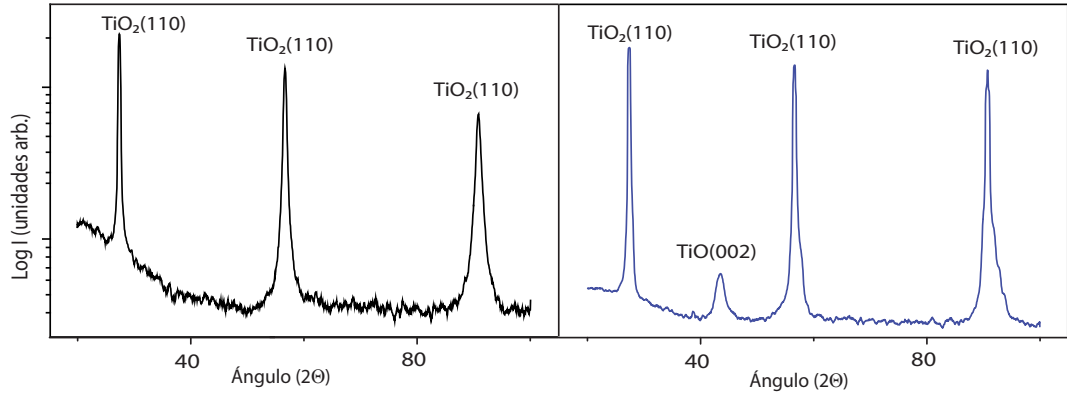


Figura 3.4: Difractogramas de rayos X sobre la superficie de TiO_2 antes (negro, izquierda) y después (azul, derecha) del bombardeo iónico. En esta última se ve la aparición de un nuevo pico en $2\theta = 43,65^\circ$, que corresponde a la reflexión (002) del TiO.

Como se ve en la fig. 3.4, el diagrama correspondiente a la superficie plana muestra unos picos muy finos en las posiciones de los planos de la familia $\{110\}$, tal y como corresponde a un monocristal. Sin embargo, tras el bombardeo iónico se aprecia un nuevo pico en la posición $2\theta = 43,65^\circ$, lo cual se asocia con la distancia interplanar $d_z = 2,07 \text{ \AA}$. Esta distancia se corresponde con el parámetro de red de la celda unitaria del monóxido de titanio, TiO, en su dirección $[100]$ [53]. De esto se deduce que en la capa modificada se ha formado este material y que no está orientado de forma aleatoria, sino alineado con la celda unidad del TiO_2 en la dirección perpendicular a la superficie. Por otro lado, no se observa bajo las condiciones del experimento ningún pico asociado a otras fases de óxido de titanio.

En el caso de realizar esta misma medida para dosis más bajas de bombardeo, se observa que el pico nuevo es más pequeño y también se ve desplazado a menores ángulos ($\theta \approx 42^\circ$). Esto supone que para estas dosis el parámetro d_z no es totalmente el de la nueva red, sino que se encuentra relajado en un valor algo mayor ($d_z \approx 2,13 \text{ \AA}$).

Evaluamos la cristalinidad de la fase inducida mediante curvas *rocking*, que consisten en la inclinación de la muestra alrededor de un eje manteniendo un ángulo θ - 2θ fijo. El pico principal de estas curvas se mostrará en la posición correspondiente a la inclinación de la mayor parte de los planos.

La anchura de una curva *rocking* de un pico correspondiente a un monocristal de buena calidad es típicamente de unas décimas de grado, como se puede ver en la fig. 3.5,

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SUPERFICIE DEL DIÓXIDO DE TITANIO

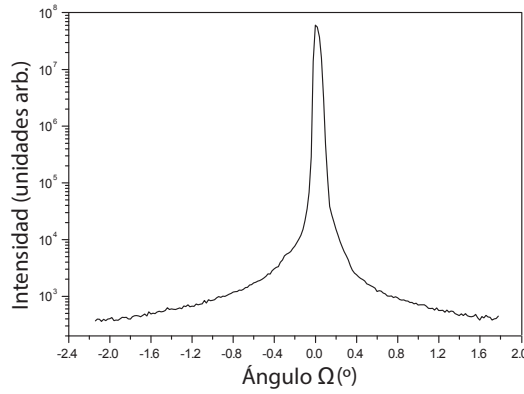


Figura 3.5: Curva *rocking* típica alrededor del pico (110) en la superficie del TiO_2 . La anchura aproximada es de 0.04° .

en la que se muestra la curva correspondiente al pico (110) del TiO_2 ($\Delta\omega \approx 0,04^\circ$).

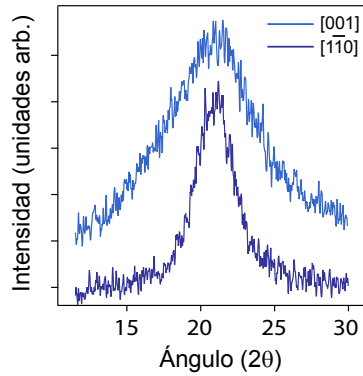


Figura 3.6: Curvas *rocking* sobre el pico $\text{TiO}(001)$ en las dos direcciones del plano. Se observa que son considerablemente más anchas que la correspondiente al $\text{TiO}_2(110)$ y distintas entre sí, siendo más ancha la realizada alrededor de la dirección [001].

En el caso del nuevo pico inducido por el bombardeo, la anchura es de varios grados, como se puede observar en la fig. 3.6. Hemos realizado esta medida tomando como ejes las direcciones principales de la superficie $\text{TiO}_2(110)$, que son la $[1\bar{1}0]$ y la $[001]$, apreciando que el resultado varía de una dirección a otra.

Para el caso en que el eje de inclinación es el $[001]$, esto es, el de las filas de oxígeno, se tiene que la anchura de la curva es mayor ($\Delta\omega \approx 6,8^\circ$) que en el caso del eje en la dirección $[1\bar{1}0]$ ($\Delta\omega \approx 3,0^\circ$). De esto se infiere que hay una mayor dispersión en la inclinación de los planos alrededor del eje $[001]$ que del $[1\bar{1}0]$, si bien en ambos casos

esta dispersión es mucho mayor que en caso de la superficie limpia, como era de esperar tras el bombardeo y la reestructuración de la superficie.

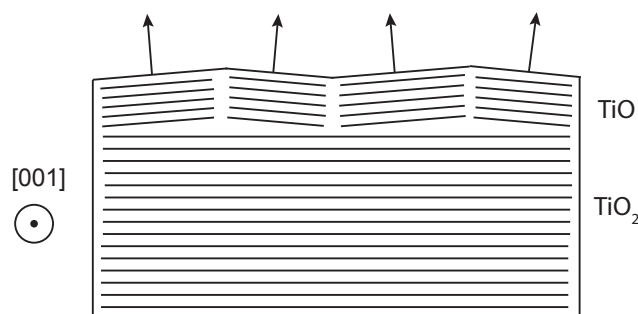


Figura 3.7: Esquema de la inclinación de los planos alrededor del eje $[001]$ del TiO_2 en la capa modificada, tal y como sugieren las curvas “rocking”.

En la fig. 3.7 se ilustra esquemáticamente la inclinación de los planos atómicos tomando como eje la dirección $[001]$. Existe una cierta dispersión en el ángulo perpendicular a la superficie debido a esta inclinación, lo cual provoca la mayor anchura de las curvas *rocking*.

También hemos llevado a cabo medidas con otras técnicas complementarias a éstas con el mismo sistema de difracción de rayos X convencionales:

En primer lugar, hemos realizado medidas de rayos X en configuración de incidencia rasante. Sin embargo, tal y como hemos explicado anteriormente, este tipo de medidas es poco adecuado para muestras monocristalinas. Debido a que no se encuentran picos en ellas que cumplan a la vez la condición de Bragg y el encontrarse en la inclinación necesaria, la intensidad obtenida es prácticamente nula en todo momento. Por esto, hemos considerado que esta técnica no es adecuada para obtener información relativa a este sistema.

Otro tipo de medida que hemos realizado es la de reflectometría. Esta técnica sirve para medir el grosor de una capa situada sobre un sustrato basándose en la diferencia de índices de refracción. Sin embargo, en este caso no hemos obtenido una señal oscilatoria a partir de esta medida, lo que indica que no se está formando interferencia entre la señal reflejada en la superficie y la reflejada en la interfaz. Probablemente esto se debe a la poca diferencia de índice de refracción entre los dos materiales, así como al hecho de que la interfaz puede no ser lo suficientemente plana. Debido a esto, deducimos que esta técnica tampoco puede aportar información para este sistema.

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SUPERFICIE DEL DIÓXIDO DE TITANIO

3.3.4. Caracterización estructural de la superficie mediante LEED

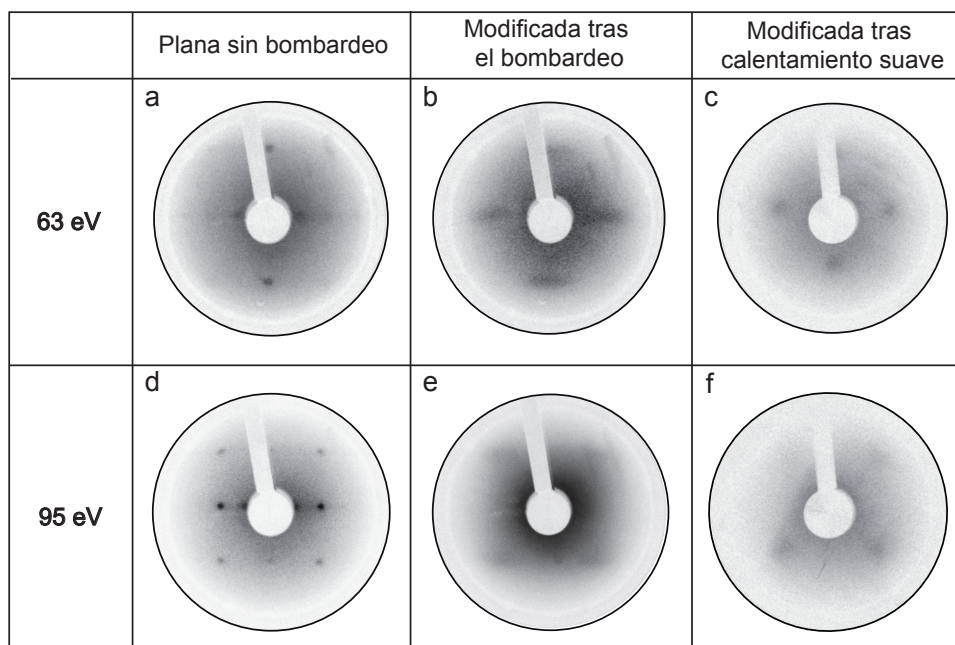


Figura 3.8: Diagramas de difracción de la superficie en su estado original (a y d), recién bombardeada (b y e) y tras un calentamiento suave (c y f). En ellos se aprecia cómo el bombardeo hace perder definición en la estructura superficial a la vez que la modifica, y el calentamiento suave la recupera parcialmente, haciendo que los puntos del diagrama sigan siendo tenues pero más simétricos y ligeramente más definidos.

Mediante la difracción de electrones de baja energía obtenemos el diagrama de difracción tanto de la superficie plana como de la modificada. En la fig. 3.8 se observa el diagrama de difracción de ambas superficies, así como el correspondiente a un tercer estado tras un leve calentamiento, a dos energías distintas.

El diagrama de la superficie plana se corresponde con la celda del $\text{TiO}_2(110)$ en superficie, que es rectangular. Se caracteriza por tener los puntos finos y bien definidos y un fondo oscuro. En el caso de la superficie modificada los puntos que se observan son difusos y alargados. La elongación se aprecia principalmente en una de las direcciones, que es la perpendicular a la definida por las filas de oxígeno en la superficie limpia. Este fenómeno puede tener varios posibles orígenes: es posible que la nueva estructura esté formada por granos de tamaño relativamente pequeño; también puede haber una cierta dispersión en el parámetro de red que provoca la difracción, o un rango de ángulos

3.3 Resultados experimentales

en los que se inclinan los planos con ese parámetro de red. De estas posibilidades, sabemos que al menos la última de ellas está presente en nuestras muestras debido a los resultados obtenidos para las curvas *rocking* expuestas en el apartado anterior.

También se observa el patrón modificado tras un leve calentamiento en vacío. Si bien se mantiene la simetría y la posición de los puntos de la superficie modificada, la calidad de éstos mejora, desapareciendo la elongación. Mediante este proceso comprobamos que es posible mejorar la calidad de la nueva red tras su obtención mediante el bombardeo, si bien esta modificación puede haberse producido solamente en las capas atómicas más superficiales, ya que de éstas es de donde proviene la señal obtenida con el LEED.

En los dos diagramas posteriores al bombardeo se observa que las posiciones de los puntos son prácticamente coincidentes con las posiciones de algunos de los puntos del diagrama de la superficie plana. Sin embargo, como comprobaremos en el análisis de otras técnicas complementarias, la simetría de este patrón es totalmente cuadrada, y es compatible con una celda unidad cúbica rotada 45° con respecto a la celda unidad del material original. La fig. 3.9 muestra un esquema en el que se puede ver la diferencia entre la simetría de la red original y la de la nueva red.

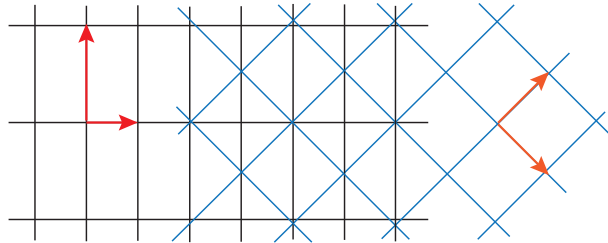


Figura 3.9: Vectores de la celda unidad correspondientes a la estructura inicial (izquierda) y a la nueva estructura (derecha). Superpuestas tal y como se ve en la zona central, el parámetro de ambas redes en una de las direcciones (la correspondiente con el eje vertical de la imagen) es prácticamente el mismo, mientras que en la dirección perpendicular hay un desajuste de en torno al 10 %.

Un hecho importante en cuanto a la evolución de los patrones de difracción es que a bajas dosis de bombardeo se transita por una fase en la que no se ve ningún tipo de señal; esto supone que entre ambas fases ordenadas existe un estado de transición que no presenta ninguna estructura, sino que es amorfo. Este proceso es distinto al

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SUPERFICIE DEL DIÓXIDO DE TITANIO

que ocurre en los cambios de estructura en los metales, para los que el diagrama de difracción tras un bombardeo está siempre bien definido [54][55].

3.3.5. Caracterización estructural mediante radiación sincrotrón

Hemos llevado a cabo una parte importante de la caracterización estructural en la línea BM25-SpLine del sincrotrón ESRF. Mediante la difracción del haz incidente sobre la muestra y su captación en el detector, se obtiene cuantiosa información del espacio recíproco del material, y por tanto de su estructura.

En este experimento hemos realizado las medidas en incidencia rasante con el fin de que la señal provenga de la zona más superficial posible. Para ello, hemos utilizado un ángulo de incidencia $\mu=0.3^\circ$, algo por encima del umbral de reflexión total.

Los datos obtenidos mediante esta técnica se pueden dividir en dos tipos: las *mallas*, o mapas bidimensionales sobre el espacio recíproco, y los barridos lineales, en los que sólo se varía un parámetro, manteniéndose el resto constantes.

En la fig. 3.10 se puede observar ver un barrido lineal sobre el parámetro H y otro sobre el parámetro L.

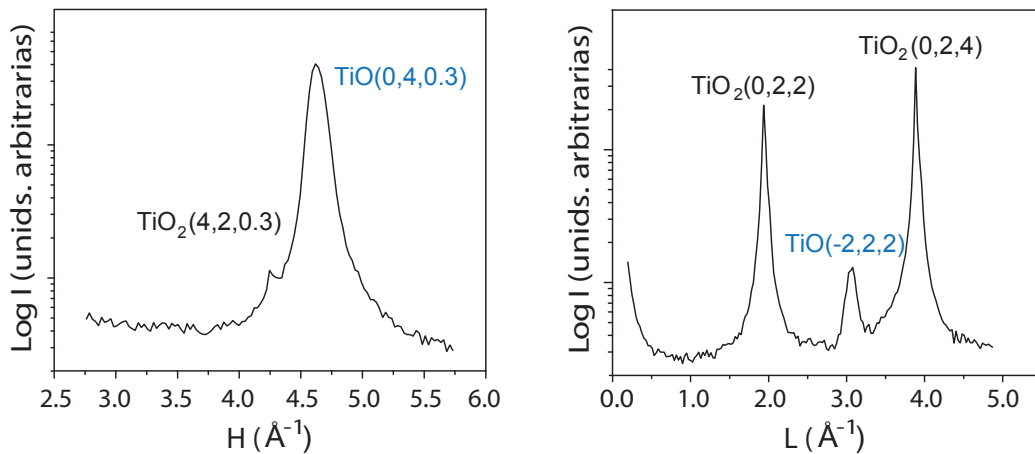


Figura 3.10: Barridos lineales en el espacio recíproco sobre H (izquierda) y L (derecha). En ambos barridos se observa, junto con los picos del TiO_2 , la aparición de los picos correspondientes a la celda unidad del TiO, marcados en azul.

El barrido sobre H muestra el detalle de los picos del TiO_2 y el TiO alrededor del punto (420) con respecto a la malla del TiO_2 . En este caso el pico del TiO es mucho

3.3 Resultados experimentales

más intenso que el procedente del TiO_2 , de forma que éste último queda eclipsado en gran medida por el primero, que es también más ancho por pertenecer a una fase menos ordenada. La mayor intensidad se debe a que, debido al bajo valor de L , estamos obteniendo una señal muy superficial, y por tanto una gran parte de ella procede de la zona modificada.

El barrido sobre L muestra los picos correspondientes a la dirección fuera del plano, obteniéndose información sobre la estructura en la dirección perpendicular a la superficie. También en este barrido se pueden apreciar tanto los picos correspondientes al TiO_2 , como el correspondiente al TiO . Éste, situado en $L=3.04 \text{ \AA}^{-1}$, que se corresponde con la distancia interplanar del TiO , es mucho menos intenso que los procedentes del TiO_2 . La diferencia de intensidad se debe a que los rayos X están incidiendo, especialmente cuando el valor de L es mayor, sobre un volumen de la muestra que alcanza una profundidad mayor que la que ha sido modificada mediante el bombardeo.

Por otro lado, la malla bidimensional aporta información complementaria a la mostrada en los barridos lineales.

En la fig. 3.11 se representa una malla en HK de la superficie modificada, obtenida para un valor de $L=0.3 \text{ \AA}^{-1}$. Mediante estos mapas hemos podido medir la distribución de la intensidad difractada para $L \simeq 0$, obteniendo así la red recíproca superficial del material. Al realizar esta misma medida sobre la superficie plana, en esta red se observan únicamente los puntos correspondientes a la red recíproca del TiO_2 .

En esta figura se puede observar que, junto a los puntos del diagrama de difracción correspondientes a la superficie (110) del rutilo, designados en color negro, aparecen otros puntos, de intensidad similar pero más extensos, los cuales se designan en color azul. Estos puntos se corresponden con la cara (100) del TiO , estructura *rock-salt*, con el eje de su celda unidad rotado 45° con respecto a la del rutilo, tal y como se representa en el esquema superpuesto a la figura. En el sistema de ejes de la nueva red, estos puntos son el (0,2) el (0,4) y el (2,2).

Para una mejor visualización, hemos dividido la señal de la región que comprende el punto (0,0) por un factor 10, de forma que se evita una mayor saturación y el contraste no eclipsa el resto de los valores.

Como se ve en la figura, la red del TiO y la del TiO_2 presentan una coincidencia casi total en el eje K, habiendo un desfase perceptible en la dirección perpendicular, H. Este desfase, que es de aproximadamente un 10 % con respecto al parámetro de red superficial

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SUPERFICIE DEL DIÓXIDO DE TITANIO

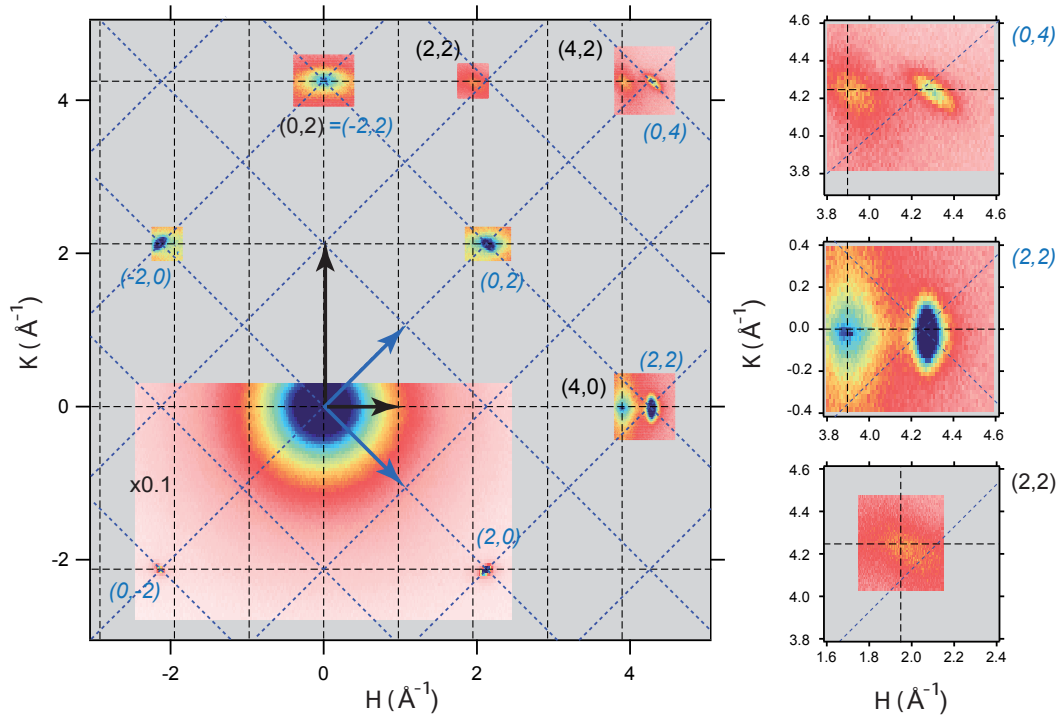


Figura 3.11: Mapa del espacio recíproco en HK de la superficie modificada, que presenta los puntos correspondientes a la red recíproca tanto del TiO_2 como del TiO . A la derecha, detalle de algunos de los puntos de la nueva red.

del TiO_2 , hace que no haya un acoplamiento óptimo entre las estructuras en esta dirección. Debido a ello, los picos correspondientes a ambas redes se ven generalmente bien diferenciados, si bien en algunos casos el del TiO , por ser mucho más ancho, eclipsa al del TiO_2 . Esto se puede ver con claridad en las imágenes ampliadas de la fig. 3.11.

Por último, cabe recordar que estas medidas se han realizado después de que las muestras hayan estado expuestas al aire durante varios días después de su modificación. Esto demuestra que la nueva estructura generada es robusta y no desaparece en poco tiempo en condiciones ambientales.

3.3.6. Microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM)

Con el fin de observar la frontera entre la capa modificada y el volumen del material, hemos realizado estudios de microscopía electrónica de alta resolución con corrección de aberración en los que se puede ver la frontera entre el TiO_2 y la capa modificada.

3.3 Resultados experimentales

Estas medidas han sido realizadas por Gabriel Sánchez-Santolino y María Varela, del Departamento de Física Aplicada III de la UCM.

La medida de muestras en un microscopio de transmisión requiere una cuidadosa preparación, que consiste en la consecución de una serie de pasos mediante los cuales se obtiene una muestra lo suficientemente fina para ser transparente al haz de electrones; el espesor necesario para ello es de unos 100 nm. Es importante en este proceso ser especialmente cuidadoso para no dañar la muestra ni crear sobre ella capas superficiales amorfas.

En el caso de las muestras estudiadas, como queremos observar una intercara paralela a la superficie, se debe usar la preparación para la geometría en la que el haz de electrones es paralelo al plano de la interfase. Para ello se siguen los siguientes pasos:

Primero las muestras se cortan, mediante una sierra de diamante de baja velocidad, en pequeñas secciones de 0.7x2.5 mm en superficie, manteniendo su espesor. A continuación estas secciones se limpian en ultrasonidos con solventes orgánicos. Una vez limpias, las piezas se pegan entre sí con un epoxi, juntando las superficies tratadas. Para consolidar la resina, este “sándwich” se deja en una prensa a alta temperatura (150°C).

Para adelgazar la muestra, en primer lugar ésta se somete a un pulido mecánico sobre cada uno de los laterales del “sándwich” formado, utilizando para ello películas de lijado con partículas de diamante de entre 30 μm y 1 μm . Con esto se consiguen superficies especulares y un grosor total de unos 15 μm . A continuación la muestra así preparada se pega a un anillo de cobre de 3 mm, que sirve como soporte.

El adelgazamiento final se realiza mediante un bombardeo iónico de bajo ángulo y baja energía. Los haces de iones de Argon, de 4 y 5 kV, inciden sobre la muestra hasta que se crea un pequeño agujero, cuyos bordes serán suficientemente finos como para poder ser observados por TEM. Por último se realiza una limpieza de la muestra bombardeándola durante 5 minutos más con el haz de iones a bajo voltaje (0.5 kV), con el fin de librarse de cualquier material amorfo que se haya podido depositar. Una vez finalizado el tratamiento, se procede al estudio de la muestra.

En la fig. 3.12 se muestra la imagen de la capa modificada a bajos y altos aumentos y en campo oscuro y campo claro. Como se puede observar, la capa modificada es de un espesor considerablemente uniforme a lo largo de toda la imagen, con un valor en torno a $d=10$ nm. La interfase, que se extiende a lo largo de unas pocas capas

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SUPERFICIE DEL DIÓXIDO DE TITANIO

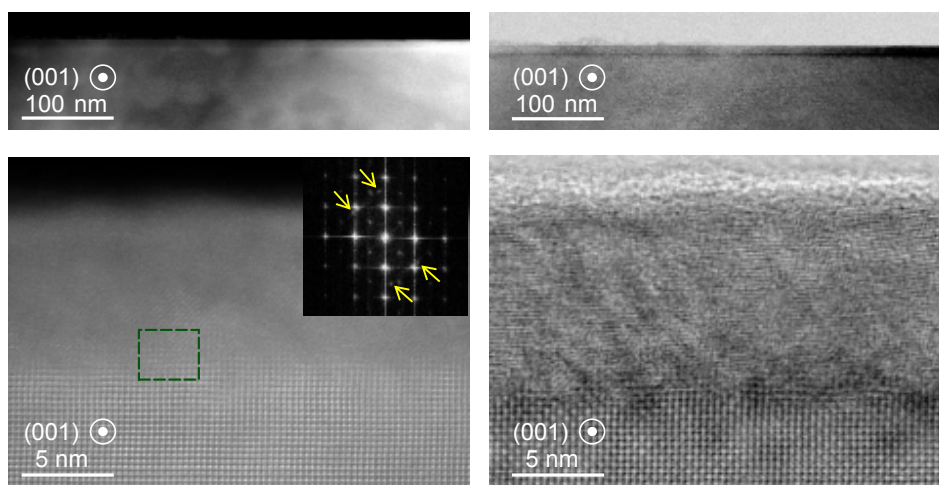


Figura 3.12: Imágenes de STEM de bajos y altos aumentos (arriba y abajo, respectivamente) de campo oscuro (izquierda) y campo claro (derecha) de la interfase, vista desde la dirección (001). En ellas se ve que la capa modificada tiene un espesor homogéneo y que la transición entre las dos estructuras, aunque no es totalmente abrupta, se reduce a unas pocas capas atómicas. En la figura inferior derecha se presenta también la transformada de Fourier extraída de la imagen. En ella se aprecian los puntos correspondientes a la estructura principal, más intensos, y a la estructura del TiO, que se encuentra ligeramente rotada, señalados con flechas amarillas.

atómicas, muestra un bajo grado de rugosidad. En las imágenes de altos aumentos se observa con claridad la diferencia en la cristalinidad entre el material sin modificar (zona inferior de cada imagen) y la capa modificada (zona superior). En la imagen de campo claro (*Annular bright field*, derecha) se aprecia que, aunque con menor orden que en el material original, la capa modificada presenta un cierto orden, ya que se pueden ver las líneas correspondientes a planos atómicos.

En la transformada de Fourier realizada sobre la imagen de campo oscuro (*High angle annular dark field*, izquierda), se observa que, además de los puntos principales correspondientes a la red del TiO₂, hay otros puntos algo menos intensos (señalados con flechas) que corresponden a la red del TiO. Esto demuestra que la red cristalina de la capa modificada tiene una orientación bien definida con respecto al sustrato. El que la nueva celda tenga una cierta inclinación con respecto a éste se debe a la ya mencionada dispersión en la inclinación de la superficie. Al proceder de un área bastante pequeña, se ve sólo uno de estos ángulos de inclinación y por tanto no se alcanza un promedio

simétrico con respecto a la red.

Por otro lado, hay que destacar que estas imágenes aportan detalles de mucha precisión para el conocimiento de la interfase entre los dos materiales. Sin embargo, no se deben utilizar como referencia para observar el aspecto de la superficie externa del material. Como ya hemos explicado, durante el método de preparación la superficie del fragmento de material se pega mediante una resina a la del otro fragmento; debido a esto, la rugosidad de la superficie que se aprecia en las imágenes no está provocada únicamente por el bombardeo y no se debe interpretar como consecuencia del daño provocado por éste.

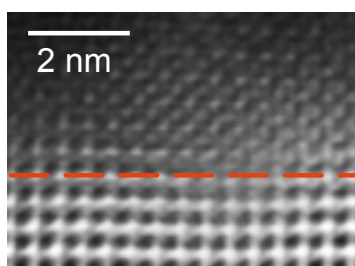


Figura 3.13: Detalle del área señalada en una de las imágenes de STEM de la fig. 3.12 en el que se ven los planos atómicos alrededor de la interfase tanto en el material original (abajo) como en la capa modificada de TiO (arriba). Se observa cómo se mantiene un cierto orden por encima de la interfase, aunque la organización espacial de los átomos no es la misma.

La fig. 3.13 muestra el detalle de la región señalada en la fig. 3.12, en el cual se aprecia el orden atómico a ambos lados de la interfase. Se puede ver que, dentro de la zona modificada, el orden se hace más definido al alejarse de la frontera, consolidándose una estructura similar, pero no idéntica, a la del sustrato.

La fig. 3.14 muestra la imagen de campo oscuro correspondiente al plano $(1\bar{1}0)$. En esta dirección la imagen es menos nítida, apreciándose los átomos con menor claridad, si bien se siguen observando las líneas que reflejan los planos atómicos. La menor nitidez de la imagen se debe al hecho de que en la dirección perpendicular a ella, esto es, la $[1\bar{1}0]$, el orden es menor, y por tanto el apilamiento es menos exacto. Al ser los electrones que atraviesan el material los que construyen la imagen, este supone un factor determinante para su calidad.

Por otro lado, las medidas de EELS proporcionan datos cuantitativos de la composición química de la capa modificada y del sustrato, tal y como se puede ver en la

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SUPERFICIE DEL DIÓXIDO DE TITANIO

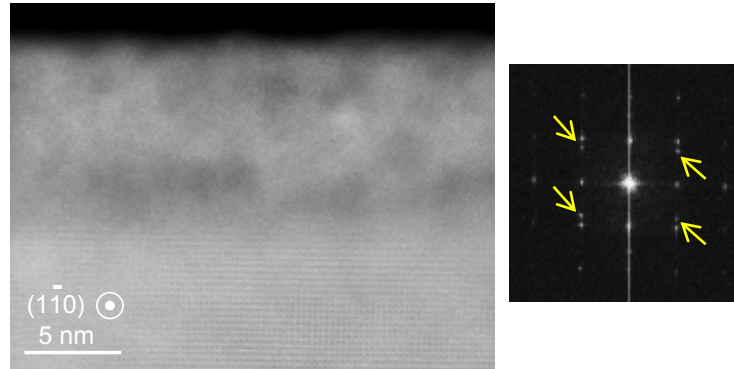


Figura 3.14: Imagen de STEM de altos aumentos de campo oscuro de la interfase, vista desde la dirección $[1\bar{1}0]$, con su respectiva transformada de Fourier. En ésta se aprecian, además de los puntos correspondientes a la celda unidad del TiO_2 , otros puntos correspondientes a una celda cuadrada ligeramente rotada, que es la del TiO .

fig. 3.15. En ella se representa la cantidad de oxígeno y de titanio (derecha) correspondientes al área señalada en la imagen de la izquierda.

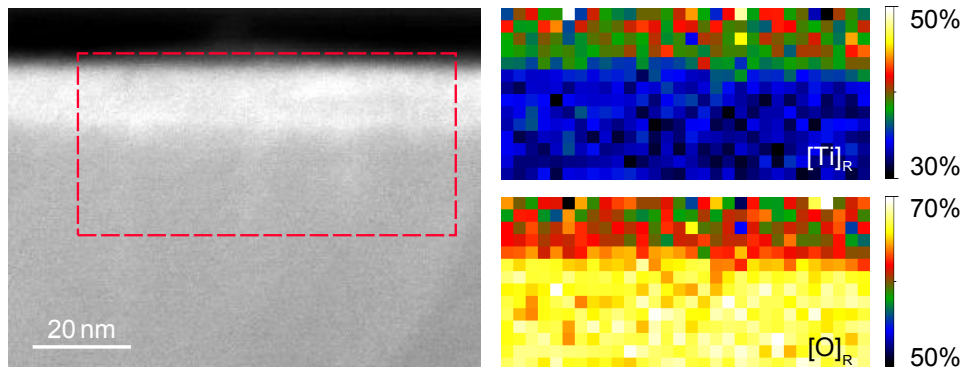


Figura 3.15: Imágenes de la concentración de titanio (arriba) y oxígeno (abajo) a ambos lados de la interfase (derecha) obtenidas mediante EELS, referidas al rectángulo de la imagen de la izquierda. Se aprecia que en la región modificada la proporción de oxígeno con respecto al titanio es considerablemente menor.

A partir de estos datos, se puede obtener el perfil mostrado en la fig. 3.16, donde se observa que el sustrato presenta una proporción 2:1 entre el oxígeno y el titanio (66 % / 34 %), como corresponde a la estequiometría del TiO_2 . Sin embargo, la capa modificada se ha visto reducida, hasta tener una concentración de titanio algo mayor del 40 % y una concentración de oxígeno por debajo de 60 %. Estos valores obtenidos para

3.3 Resultados experimentales

la capa modificada se corresponden con una relación O/Ti de 1.5, lo cual corresponde a una estequiometría intermedia entre la del TiO_2 y la del TiO .

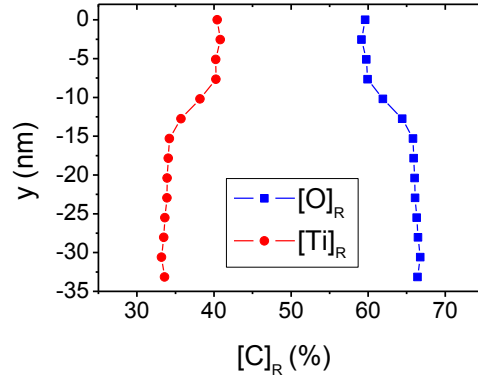


Figura 3.16: Perfil de concentraciones de titanio y oxígeno, obtenidos mediante EELS, a lo largo de la interfase. Se observa que la transición se localiza en un espesor de unos 5 nm, y que en la zona modificada (parte superior) la estequiometría se corresponde con un subóxido con un grado de reducción mayor que el del material masivo (parte inferior).

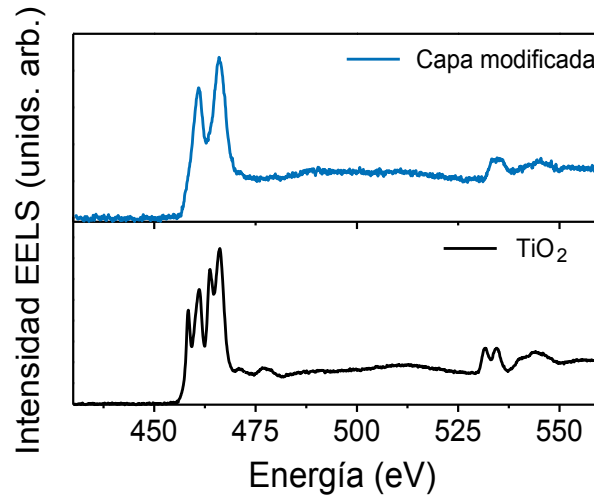


Figura 3.17: Espectros de EELS del material masivo (TiO_2) y de la capa modificada. Se observa que en esta última aparecen más picos, indicadores de que ha cambiado la estructura de vecinos próximos como consecuencia de la reducción estequiométrica.

La estructura fina cercana al borde de banda (ELNES) del $\text{Ti } L_{2,3}$ y del $\text{O } K$ son muy similares a la correspondiente al TiO , lo cual denota una configuración atómica

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SUPERFICIE DEL DIÓXIDO DE TITANIO

muy similar a la de este material. Esto se observa en la fig. 3.17, en la cual se aprecia el desdoblamiento de los picos cercanos al borde de banda. Esto se debe a la modificación de la estructura de vecinos próximos que provoca la reducción del óxido.

Estos datos relativos a la estructura, junto con los anteriores, relativos a la composición química, hacen suponer que el material modificado, si bien presenta principalmente la estructura local del TiO , tiene una elevada concentración de cationes de titanio, los cuales hacen que la estequiometría global no sea exactamente la de este material.

3.3.7. Elipsometría

Una de las técnicas que existen para estimar el grosor de una capa que se encuentra sobre otro material es la técnica de la elipsometría. Esta técnica se basa en el cambio de polarización de la luz cuando ésta incide sobre una superficie o intercara de un material. Para la emisión de la luz se puede utilizar una fuente de luz monocromática, como un láser, o una fuente de luz blanca. En el caso de este estudio hemos utilizado esta última, realizando un análisis posterior en función de la longitud de onda seleccionada.

Debido a que la luz es reflejada de manera distinta por una superficie según su polarización, las componentes de ésta varían tras la reflexión. El principal aspecto de esta técnica es por tanto el conocimiento del estado de polarización tanto del haz incidente como del reflejado. Los tipos de polarización usados en esta técnica son la polarización lineal y la polarización elíptica.

Tras la interacción entre la luz y la superficie, se detecta el cambio del estado de polarización mediante un analizador, que es un elemento óptico que rectifica la polarización y le da forma a la intensidad de luz final que llega al detector. Esta señal es la que se analiza mediante el ajuste a un modelo para obtener los datos del índice de refracción y el espesor de la capa.

El parámetro a partir del que se realizan los ajustes es el ángulo Ψ , que está relacionado con las señales obtenidas mediante la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (3.2)$$

donde r_p y r_s son los coeficientes de reflexión correspondientes a la polarización paralela al plano de incidencia y a la polarización perpendicular, respectivamente. Teniendo en cuenta que para el estudio que nos ocupa el parámetro de interés es el ángulo Ψ , podemos ignorar la fase y trabajar solo con la amplitud de la señal:

3.3 Resultados experimentales

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (3.3)$$

El sistema experimental utilizado es un elipsómetro de compensador rotatorio, modelo M-2000U. En el experimento realizado hemos utilizado un ángulo de incidencia de 65° . El modelo empleado para el ajuste ha sido el modelo de Cauchy, puesto que es el que mejor adaptaba el valor para el índice de refracción.

Los resultados experimentales obtenidos junto con el ajuste se muestran en la fig. 3.18. En ella se representa la evolución del ángulo Ψ y del índice de refracción n frente a la longitud de onda λ .

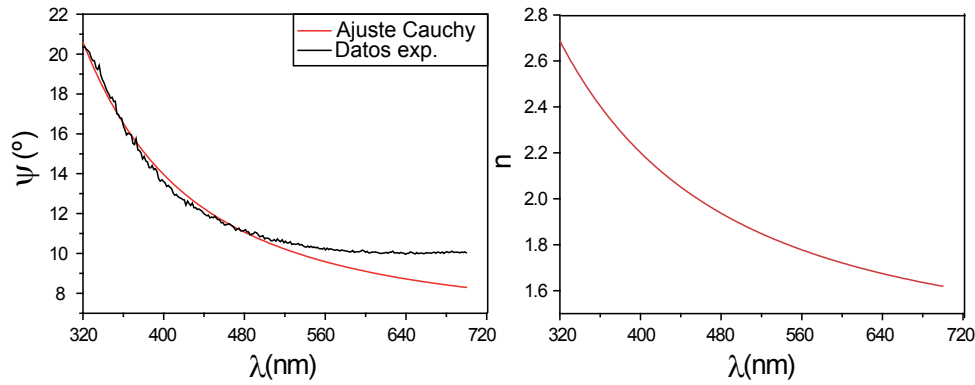


Figura 3.18: Ajuste de los datos experimentales al modelo de Cauchy (izquierda) y obtención del índice de refracción en función de la longitud de onda a partir de ellos (derecha).

Los valores obtenidos para n no son los correspondientes al TiO_2 ni al TiO , ya que para ambos materiales el índice de refracción no baja de 2.2 para las longitudes de onda estudiadas. Es por eso que los datos obtenidos a partir de este ajuste no pueden ser tomados como exactos, sino en todo caso como una aproximación estimativa para el grosor de la capa superficial.

A partir del ajuste se obtiene un grosor estimado para la capa modificada de $d=12.7$ nm. Este valor es cercano, aunque algo superior, al obtenido mediante microscopía de transmisión. Es de destacar que el error en el parámetro n no lleva a un error muy grande en el espesor d .

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SUPERFICIE DEL DIÓXIDO DE TITANIO

3.3.8. Dinámica de formación de la capa modificada y estudio de su reversibilidad.

Como información adicional, hemos realizado experimentos para estudiar la estructura superficial de la muestra conforme ésta está siendo modificada. Uno de los objetivos de este estudio es la optimización de la cristalinidad de la capa modificada. Así mismo, hemos estudiado la posibilidad de recuperar el estado original de la superficie.

Los experimentos han sido realizados en la línea BM25-SpLine del sincrotrón ESRF, utilizando una campana de UHV (*baby chamber*) en combinación con el difractómetro utilizado en la caracterización estructural previamente explicada y en las mismas condiciones de incidencia rasante empleadas en ésta.

Debido a las condiciones impuestas por el experimento, no hemos podido realizar estas medidas con las condiciones de vacío (el cañón no es de bombeo diferencial, con lo que la presión en la campana es mayor para un mismo flujo, introduciéndose una mayor cantidad de impurezas) ni de bombardeo iónico controladas de la misma forma que las realizadas en nuestro sistema experimental, por lo que los resultados obtenidos deben considerarse como un estudio previo cuyo examen detallado requiere de más experimentos. Sin embargo, hemos considerado que estos primeros resultados son prometedores y merecen ser incluidos en este trabajo.

Por otro lado, el hecho de que la modificación estructural se produzca, como se verá a continuación, con las mismas características que las descritas anteriormente, a pesar de la diferencia en las condiciones, es un indicativo más de que el proceso de modificación es robusto y no especialmente sensible a las condiciones en las que se realiza.

En la fig. 3.19 se puede observar la evolución de la estructura conforme se produce la modificación. Hemos realizado barridos lineales en H alrededor del pico (2,1,0.3) del TiO_2 a intervalos de 9 minutos, mientras llevábamos a cabo el bombardeo iónico. El pico situado en $H=1.95 \text{ \AA}^{-1}$, correspondiente al TiO_2 , pierde algo de intensidad, mientras que el pico de TiO , situado en $H=2.14 \text{ \AA}^{-1}$, aparece y adquiere una intensidad mucho más elevada.

Tal y como se ve en los barridos 8 y 9, llega un punto a partir del cual la estructura no sufre mayor modificación, quedando en un estado saturado. En este estado la estructura principal es de TiO , aunque sigue existiendo el pico inicial de TiO_2 . Este hecho es normal ya que, si bien la sensibilidad superficial de esta técnica es alta, no es suficiente como

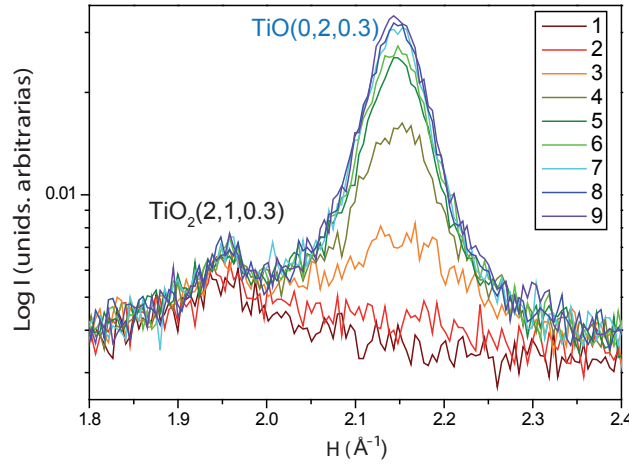


Figura 3.19: Barridos lineales en H realizados sucesivamente durante el bombardeo iónico sobre el TiO_2 , de forma que el tiempo de bombardeo aumenta con el número del espectro. Se aprecia cómo aparece el nuevo pico asociado al TiO , adquiriendo un máximo de intensidad muy elevado.

para ver únicamente la capa modificada; es por tanto lo más probable que el TiO_2 del que procede esta señal se encuentre por debajo del TiO recién formado.

Una mayor dosis de bombardeo no cambia esta estructura. También hemos realizado calentamientos moderados en vacío de entre 100 y 300 °C, comprobando que tampoco éstos modifican apreciablemente la estructura obtenida. Los barridos lineales realizados previa y posteriormente a estos procesos se representan en la fig. 3.20. La única diferencia apreciable entre ellos, una pequeña variación en la intensidad, puede ser debida a que el cambio en la temperatura modifica ligeramente las posiciones relativas de la muestra y el sistema, alejándose de aquellas para las que la intensidad se encuentra optimizada.

El proceso representado en esta gráfica se ha realizado sobre una muestra distinta a la correspondiente a los otros espectros. Esto explica el hecho de que la relación de intensidades sea algo distinta a la correspondiente a las otras gráficas.

El hecho de que en esta técnica no se aprecie el cambio que se apreciaba en el LEED, en el que se veía que los puntos perdían su elongación y por tanto se apreciaba una mejora de la calidad cristalina, nos hace deducir que esta recuperación se produce sólo en las capas atómicas más superficiales, y no en toda la profundidad de la capa modificada.

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SUPERFICIE DEL DIÓXIDO DE TITANIO

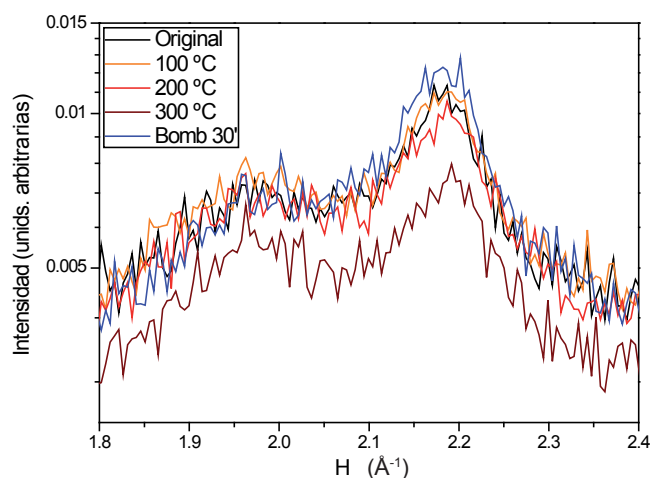


Figura 3.20: Barridos lineales en H realizados una vez obtenida la modificación (barrido denominado como original), tras calentamientos a 100, 200 y 300 °C y tras un bombardeo adicional de 30 minutos. En todos ellos la posición e intensidad relativa de los picos es la misma, con lo que se deduce que estos procesos no han modificado sustancialmente la estructura.

Sin embargo, combinando el proceso de calentamiento a 300 °C con el bombardeo iónico, sí obtenemos cambios en la estructura. Esta evolución, tal y como se aprecia en la fig. 3.21, consiste en el proceso inverso al ya contemplado, de forma que se pierde la estructura correspondiente a la capa modificada- TiO- y hay claros indicios de recuperación de la estructura original.

Como se puede observar, tras un periodo inicial en el que la estructura se mantiene, el pico del TiO se reduce hasta desaparecer completamente, mientras que el pico de TiO₂ aumenta ligeramente y se hace más ancho, de forma que su centro queda desplazado a valores de H algo menores. Esto puede suponer por tanto una cierta relajación en el parámetro de red del TiO₂ con respecto a la estructura original, con una diferencia aproximada de 0.07 Å. La dinámica y las causas que rigen este proceso aún son desconocidas, por lo que deben ser objeto de un examen más detallado en futuros experimentos.

Los estudios realizados, a pesar de ser previos y requerir más experimentos, muestran la posibilidad de monitorizar el proceso de modificación de la estructura *in situ*, además de demostrar la estabilidad de la transformación y su posible reversibilidad.

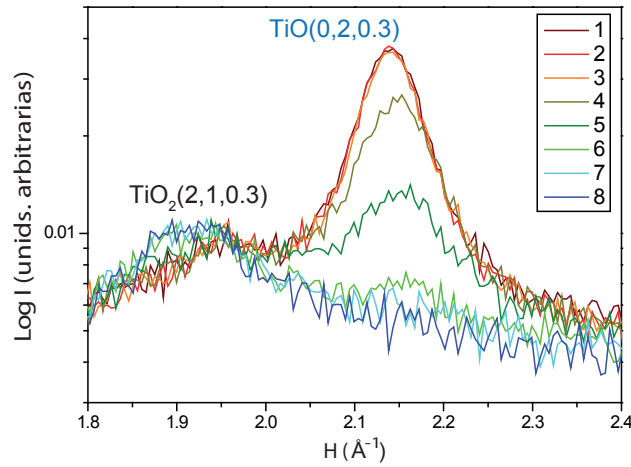


Figura 3.21: Barridos lineales en H realizados sucesivamente durante el bombardeo iónico a alta temperatura sobre el TiO_2 modificado, de forma que el tiempo de bombardeo a alta temperatura aumenta con el número del espectro. El pico correspondiente al TiO desaparece, con lo que se recupera básicamente la estructura original.

3.4. Simulaciones

3.4.1. SRIM

Para la estimación de la profundidad del daño directo provocado por los iones incidentes, hemos utilizado el programa SRIM-TRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter-Transport of Ions in Matter*, versión 2013) [56]. Este programa es de manejo sencillo pero ofrece una potente herramienta para simular el daño producido por bombardeo iónico de la energía y los iones deseados. Además, puede aportar información acerca de los mecanismos de formación de la capa de TiO .

El programa, además de obtener la penetración del haz de iones, permite estimar la distribución espacial de los defectos generados. En la fig. 3.22 se pueden ver las trayectorias de los iones incidentes (a y b) y la cantidad de vacantes con respecto a la profundidad (c y d) tanto en el TiO_2 como en el TiO . Hemos empleado el TiO como material de referencia para tener los valores en el caso extremo de la completa reducción, siendo el caso real la existencia de un estado intermedio en el grado de reducción del material.

En los dos materiales se puede ver que prácticamente todo el daño se deposita en una profundidad inferior a los 10 nm, habiéndose la mayor densidad de defectos y la

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SUPERFICIE DEL DIÓXIDO DE TITANIO

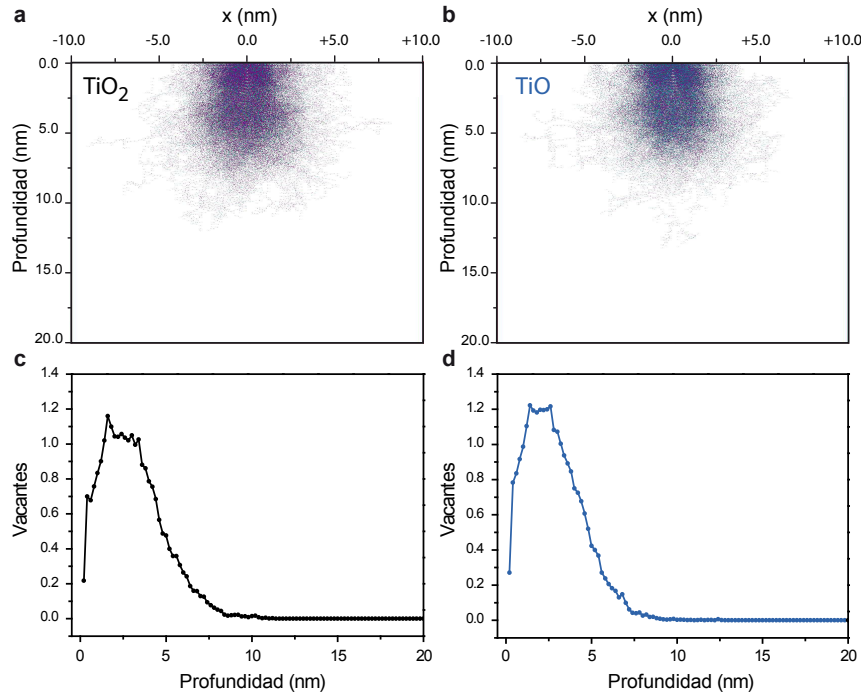


Figura 3.22: Representación de la deposición de la energía de los iones incidentes (arriba) y representación de la densidad de vacantes frente a la profundidad (abajo) para las superficies plana (izquierda) y modificada (derecha). En ambos casos el daño se deposita en su mayor parte en torno a los 3 nm, alcanzando un máximo cercano a los 10 nm.

profundidad media de deposición del daño en torno a los 2.5-3 nm.

3.4.2. Teoría de Funcional de Densidad (DFT)

Como complemento a los resultados experimentales, hemos realizado simulaciones *ab initio* mediante DFT (Density Functional Theory) [57], que permiten elaborar un modelo de la estructura atómica de la interfase entre el material masivo (TiO₂) y el material modificado (TiO), así como calcular su energía y estabilidad, lo cual ayuda a explicar la formación de la nueva estructura sobre el material original. Las simulaciones de DFT se realizan usando el programa del Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA) y han sido llevadas a cabo por Juan I. Beltrán y M. Carmen Muñoz, del Instituto de Ciencia de Materiales del CSIC.

Para determinar la configuración más estable de la interfase TiO(100)/TiO₂(110), se han realizado cálculos para distintas configuraciones, variando el plano en el que

termina el TiO_2 , en oxígeno o TiO , y la coordinación entre los átomos de oxígeno y titanio en la interfase. También se han variado los parámetros de la red en el plano. De todas las configuraciones estudiadas, las tres más representativas son las mostradas en la fig. 3.23, designadas como modelos 1, 2 y 3.

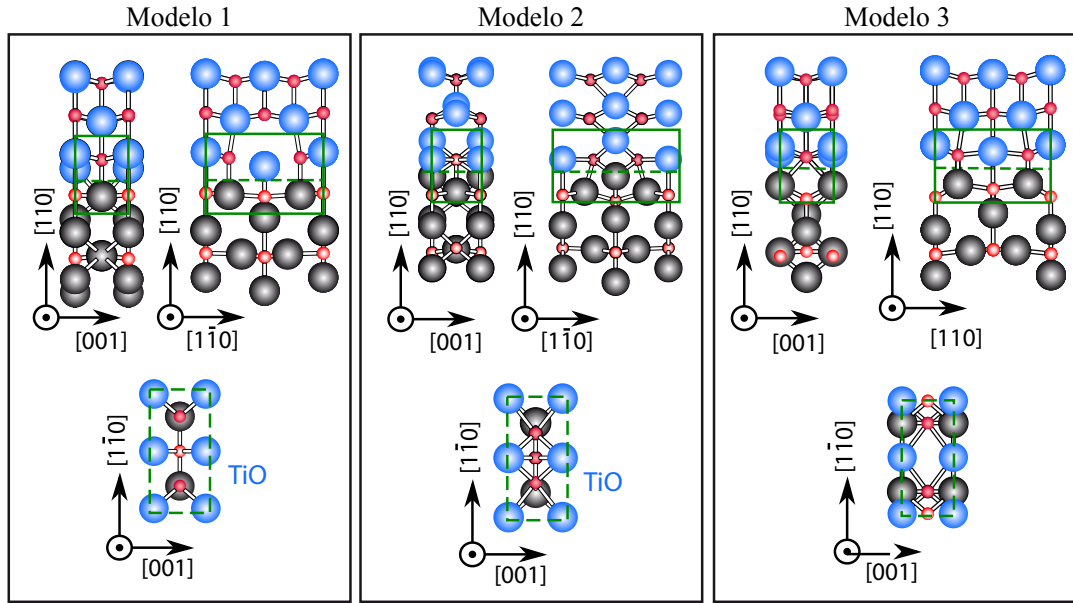


Figura 3.23: Representación de los tres modelos correspondiente a la interfase TiO/TiO_2 , obtenidos a partir de los cálculos de DFT. Las bolas azules representan los átomos de titanio pertenecientes al TiO y las negras los pertenecientes al TiO_2 . Las bolas rojas representan los átomos de oxígeno de ambos materiales.

En la interfase formada en el modelo 1, el plano en el que termina el TiO_2 corresponde a la terminación en oxígeno más estable de la superficie (110). En los modelos 2 y 3, los oxígenos más externos de esta superficie desaparecen. De esta forma, la capa de TiO_2 termina en un plano $-\text{TiO}-$, de manera que la interfase está formada por dos planos $-\text{TiO}-$ consecutivos, uno de cada óxido. La principal diferencia entre estos dos modelos son las posiciones relativas de los átomos de titanio y oxígeno a ambos lados de la interfase, viéndose por tanto modificada la coordinación entre los átomos de ambos elementos.

La estabilidad de las interfases se puede determinar mediante la energía de separación, que viene dada por la siguiente fórmula:

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SUPERFICIE DEL DIÓXIDO DE TITANIO

$$\gamma = (E(\text{TiO}_2 + \text{TiO}) - E(\text{TiO}) - E(\text{TiO}_2))/A \quad (3.4)$$

donde $E(\text{TiO}_2 + \text{TiO})$ es la energía de la estructura de la interfase y $E(\text{TiO})$ y $E(\text{TiO}_2)$ son las respectivas energías de las láminas de ambos materiales cuando están aisladas y relajadas; A es el área de la superficie considerada.

A partir de los cálculos hemos obtenido que la interfase 1 no es estable frente a la separación de las láminas de TiO y TiO₂, independientemente del grosor de la lámina de TiO. Sin embargo, las interfases de los modelos 2 y 3 son estables, con una energía de separación de -2.6 J/m² y -3.2 J/m² respectivamente; estos valores apenas se ven afectados por la variación del grosor de la capa de TiO. De esta forma, se deduce que la interfase descrita por el modelo 3 es la más estable, por tener la mayor energía de separación. Este modelo se caracteriza por tener un buen ajuste químico y estructural [58]. En él, la coordinación de los titanios es de 5 ó 6, valor similar al de ambos óxidos, y la coordinación de los oxígenos es de 5.

A pesar de ser la estructura más estable, debido a la poca diferencia que presenta este modelo en la energía de separación con la interfase correspondiente al modelo 2, es posible que los dos tipos de interfase coexistan en la realidad.

Adicionalmente, se han calculado varias configuraciones de la interfase Ti₂O₃(0001)/TiO₂, encontrándose siempre energías de interfase más elevadas y, por tanto, una peor estabilidad de la interfase Ti₂O₃/TiO₂ en comparación con la TiO/TiO₂. En la fig. 3.24 se puede observar un modelo de la interfase entre estas dos estructuras, apreciándose que la simetría de ambas es muy distinta; este es uno de los motivos por los que el ajuste entre ellas será poco favorable.

La red corindón del Ti₂O₃ tiene unas constantes de $a = b = 5.158 \text{ \AA}$ y $c = 13.611 \text{ \AA}$. En los cálculos se han adoptado los parámetros sobre el plano del TiO₂, lo cual conlleva una tensión sobre el Ti₂O₃ en este plano mayor del 15 %.

Debido al gran desajuste de los parámetros de red entre las dos estructuras, se obtiene una energía de interfase de $E = -1.5 \text{ J/m}^2$, la cual es menor que la mitad de la energía por unidad de área de la interfase TiO/TiO₂. Esto explica el hecho de que se forme directamente la interfase TiO/TiO₂ sin pasar por otro estado intermedio ordenado, como sugieren los experimentos.

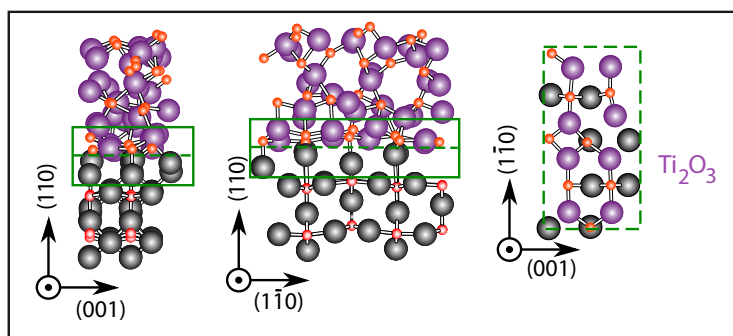


Figura 3.24: Representación de la interfase entre el Ti_2O_3 y el TiO_2 en su configuración más favorable, obtenida a partir de los cálculos de DFT. Las bolas moradas representan los átomos de titanio pertenecientes al Ti_2O_3 y las negras los pertenecientes al TiO_2 . Las bolas rojas representan los átomos de oxígeno de ambos materiales.

3.5. Discusión de resultados

Los resultados obtenidos en estos experimentos demuestran la formación de una capa de TiO pseudomórfica sobre el TiO_2 cuando éste es bombardeado por iones Ar^+ de baja energía. Esta es una descripción distinta a la realizada anteriormente en la literatura [18], en la que la capa modificada mediante bombardeo iónico se describía como una región defectuosa del propio óxido.

Hemos realizado un análisis químico de la capa modificada mediante espectroscopia Auger y EELS. Los valores obtenidos mediante ambas técnicas muestran cierta diferencia, lo cual puede ser debido a que la forma de obtención de la señal es distinta (tanto en la preparación de la muestra y su entorno como en la profundidad de la que se obtiene la señal) y también a un posible error en el proceso de medida. Sin embargo, el análisis en ambos casos revela que el grado de reducción de la capa modificada es considerablemente mayor que el del material original. Este es un hecho conocido en los óxidos, que se debe principalmente a la tasa de arrancado preferencial del oxígeno frente a los metales que los componen.

El mecanismo mediante el que el óxido responde a la reducción es, en primer lugar, la formación de vacantes. Cuando la concentración de éstas es muy elevada, la estructura pierde estabilidad, pasando por una fase desordenada en la que la estequiometría local es de Ti_2O_3 . Este subóxido no forma una red cristalina ordenada ya que ésta no presenta un buen acoplamiento con la del óxido original. Conforme la reducción continúa y

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SUPERFICIE DEL DIÓXIDO DE TITANIO

la estequiometría se acerca a la del TiO , la red adopta la estructura de este óxido, aunque el hecho de no llegar a la proporción 1:1 indica una gran abundancia de cationes intersticiales.

Hemos llevado a cabo el análisis estructural mediante difracción de electrones de baja energía, difracción de rayos X convencionales y difracción de rayos X en incidencia rasante con radiación sincrotrón. Los datos obtenidos muestran la aparición de una nueva estructura, cuyos parámetros se corresponden con la estructura *rock-salt* del TiO , con la celda unidad rotada 45° con respecto a la celda unidad del TiO_2 . La formación de esta nueva estructura se puede explicar debido al buen ajuste que hay entre ella y la red original, especialmente en una de las direcciones. Este hecho se puede apreciar tanto en los diagramas de LEED como en la representación del espacio recíproco de GIXRD.

La pequeña diferencia que hay en el parámetro de red de ambas estructuras, especialmente en una de las direcciones, se compensa mediante la aparición de dislocaciones [4]. Éstas hacen que los planos atómicos se vean ligeramente inclinados fuera del plano de la superficie, presentando una ligera dispersión en el ángulo. Este hecho es el motivo de que las curvas *rocking* tengan una anchura mayor en la superficie modificada y también de que el diagrama de difracción de ésta muestre puntos alargados en esa misma dirección. Tras un leve calentamiento, hemos observado que la elongación de los puntos del diagrama de LEED desaparece, lo cual sugiere una cierta mejora de la cristalinidad. Sin embargo, esta reestructuración se refiere únicamente a las capas atómicas más superficiales, ya que no hemos observado ningún cambio al realizar este mismo proceso durante las medidas de GIXRD.

El hecho de que para dosis intermedias de bombardeo no se aprecie ninguna estructura se puede explicar teniendo en cuenta que aún no habrá ocurrido suficiente reducción química como para formarse el TiO , existiendo por tanto una estequiometría más propia del Ti_2O_3 , el cual no presenta un buen ajuste estructural con el material de partida.

La técnica de elipsometría, junto con las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de alta resolución, aporta un valor para el grosor de la capa modificada que se encuentra en torno a $d=10$ nm. En comparación con la profundidad en la que, según las simulaciones realizadas mediante TRIM, se sitúa la mayor parte del daño ($d=3.8$ nm), se ve que el espesor de esta capa es bastante mayor, si bien las cascadas

de defectos pueden alcanzar ocasionalmente esta profundidad. Este hecho hace suponer que la difusión puede tener un papel importante en la formación de la capa, lo cual se verá propiciado por el aumento local de la temperatura en la muestra al incidir el haz de iones focalizado sobre ella.

La difusión dentro del TiO_2 está asociada principalmente a la movilidad de los cationes de titanio [59][60]. Este hecho ayuda a explicar el avance de la interfase entre los óxidos, ya que el gradiente químico hará que los cationes abandonen su posición en el TiO_2 y se dirijan a la zona en la que se han producido las vacantes, creándose una estequiometría más reducida en su posición original. El hecho de que, tal como se ha observado experimentalmente, exista un espesor límite para la capa modificada, significa que hay un momento en el que el proceso de arrancado de material por parte de bombardeo y el de avance de la interfase debido a la difusión tienen la misma velocidad, debido a lo cual se llega a un estado estacionario de saturación.

De los datos preliminares obtenidos para la formación de la capa modificada, hemos observado que se trata de un proceso directo, aunque de cierta duración. Es un hecho llamativo el que, a pesar de que la estructura de la capa modificada no se vea alterada por mayores dosis de bombardeo o altas temperaturas, sí lo sea si se combinan ambos factores, produciéndose además la reversibilidad del proceso. Al tratarse de una serie de medidas preliminares, consideramos que son necesarios más experimentos para una mejor comprensión y análisis de estos resultados, que son claramente prometedores.

Por último, las simulaciones DFT han permitido elaborar un modelo sobre la disposición de átomos, obteniéndose que la interfase más estable es aquella en la que el TiO_2 está terminado en un plano de $-\text{TiO}-$, estableciéndose la estructura del TiO directamente sobre éste debido al buen ajuste que existe entre ambas redes.

Tanto las medidas como las simulaciones realizadas demuestran la capacidad del TiO_2 para convertirse en TiO por medio del bombardeo iónico, manteniendo una correlación entre las estructuras debido al buen ajuste que presentan. Este es un resultado novedoso y que puede presentar gran utilidad para diversas aplicaciones, tanto en la fabricación de láminas delgadas como en la creación de interfases.

3.6. Conclusiones

En este capítulo se demuestra que, a diferencia de la descripción realizada en trabajos anteriores, la superficie de los óxidos que han sido modificados mediante bombardeo iónico de baja energía no es siempre una región reducida y defectuosa del óxido inicial, sino que puede dar lugar a una lámina delgada monocristalina de un nuevo óxido. En particular, los resultados presentados demuestran que el bombardeo iónico induce la formación de una lámina de $\text{TiO}(001)$ monocristalina de estructura *rock-salt* que crece de manera pseudomórfica con respecto a la estructura rutilo $\text{TiO}_2(110)$ del material original [61].

Este resultado supone una nueva visión con respecto a las posibilidades que ofrece el bombardeo iónico en la estructura atómica, pudiendo revelarse ahora como una manera de generar, en ciertos casos, heteroestructuras e interfases entre un óxido y su correspondiente subóxido, de una manera simple y controlada. Esta herramienta puede ser de gran interés debido a la importancia creciente que está adquiriendo este tipo de estructuras en diversos sectores tecnológicos.

Capítulo 4

Interacción de la superficie modificada del dióxido de titanio con el agua

4.1. Introducción

Tal y como hemos hecho notar en el capítulo anterior, el dióxido de titanio es uno de los óxidos más representativos [15]. Ha sido utilizado durante mucho tiempo como un modelo de óxido metálico, principalmente debido a la fácil preparación de su superficie y a sus numerosas aplicaciones.

Debido tanto a su color blanco como a sus particulares propiedades en su interacción con el agua, el dióxido de titanio es frecuentemente usado como material para recubrimientos. Este uso está ligado a algunas de sus propiedades más importantes: su actividad fotocatalítica y su transición superhidrofílica. Por este motivo, la interacción del TiO_2 con agua presenta un gran interés [62, 63].

En particular, es un campo ampliamente estudiado el de su *superhidrofiliidad* inducida mediante la incidencia de luz ultravioleta. Ésta ha sido objeto de numerosos estudios [26], que han mostrado que bajo este tipo de luz el ángulo que forman las gotas de agua con la superficie disminuye drásticamente.

En este capítulo estudiamos cómo la modificación mediante bombardeo iónico de la superficie (110) del TiO_2 -rutilo afecta a la adsorción del agua sobre ésta. Para ello, medimos la hidrofiliidad en dos superficies distintas: la plana inicial y la modificada.

CAPÍTULO 4. INTERACCIÓN DE LA SUPERFICIE MODIFICADA DEL DIÓXIDO DE TITANIO CON EL AGUA

En estas dos superficies realizamos medidas de espectroscopia Auger, de condensación de agua observada mediante microscopía óptica y de tensión superficial a través de la medida del ángulo de contacto.

Al bombardear una superficie plana, creamos en ella defectos a la vez que hacemos aumentar su rugosidad. Como hemos demostrado en el capítulo anterior, podemos no sólo crear defectos puntuales y extensos o cambiar localmente la composición química, sino que podemos llegar a formar un material con una estructura distinta, lo cual hará que las propiedades de la superficie se vean considerablemente afectadas.

La influencia de la rugosidad en la hidrofiliidad de una superficie ha sido estudiada mediante distintas aproximaciones. Sin embargo, la conclusión a la que llegan estos estudios no es ni mucho menos unánime: mientras que Pittoni *et al.* afirman que la rugosidad hace que un material sea más hidrofóbico [64], existen otros estudios prácticamente simultáneos que afirman que la rugosidad sólo influye en la hidrofiliidad cuando su valor se haya por encima de un tamaño crítico de 100 nm [65], y que la rugosidad acentúa la propiedad intrínseca de hidrofiliidad o hidrofobicidad de una superficie [66]. Es por esto que este tema parece tener aún muchos matices que explorar; en nuestro caso, lo abordaremos mediante un método, el bombardeo iónico, que junto con la rugosidad, aporta el importante hecho de estar modificando la estructura del material.

4.2. Ángulo de contacto

El estudio de la hidrofiliidad de un material proporciona una valiosa información sobre el comportamiento de éste en diversos aspectos, como es la introducción en un entorno acuoso, la resistencia ante diversas condiciones climatológicas, o sus posibles aplicaciones en varios ámbitos [22, 24, 67].

Dentro de los distintos métodos para estudiar la hidrofiliidad de un material, la observación del ángulo de contacto entre un líquido (agua en este caso) y la superficie es uno de los más directos. En la fig. 4.1 se puede observar el ángulo de contacto que forma una gota con respecto a la superficie sobre la que se encuentra.

El ángulo de contacto que queda definido por la tensión superficial entre el sólido y el líquido es el ángulo de equilibrio o ángulo de Young, que viene dado por la siguiente ecuación:

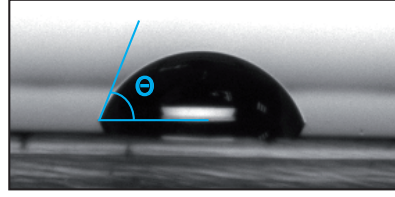


Figura 4.1: Ángulo de contacto que forma una gota con la superficie sobre la que se posa.

$$\cos(\theta_Y) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (4.1)$$

donde γ_{SV} es la tensión superficial (sólido-vapor) del material sólido, γ representa la tensión superficial del líquido, y γ_{SL} es la tensión de la interfaz sólido-líquido.

Conociendo el valor del ángulo de Young y las tensiones superficiales del líquido y el sólido por separado, la obtención de la tensión superficial entre el sólido y el líquido es directa a través de esta fórmula.

Sin embargo, la medida del valor del ángulo de contacto de equilibrio, tal como se conoce en la teoría, no es una medida directa [68]: cuando dejamos caer una gota sobre una superficie, ésta experimenta ciertas fuerzas que se añaden a las producidas por la diferencia de tensión superficial, como son la gravedad y el anclaje.

La gravedad es una fuerza a la que está sometido el volumen del líquido en todo momento, y de la que difícilmente nos podemos deshacer. Sin embargo, según la aproximación hidrostática, este efecto puede ser despreciado para volúmenes suficientemente pequeños.

Por otra parte, y con unas consecuencias más apreciables, el perímetro de la gota está sometido a un cierto anclaje sobre la superficie, de forma que no es totalmente libre para deslizarse. Este anclaje se debe principalmente a las inhomogeneidades, tanto de tipo físico (morfología) como químico (composición local heterogénea), que se encuentran presentes en la superficie. De manera similar al rozamiento, se ejerce una fuerza que se opone al movimiento y que hace que la gota no tienda a alcanzar el equilibrio de manera espontánea.

Debido a estas fuerzas, hay un rango de ángulos entre los cuales la energía no está suficientemente lejos del equilibrio como para superar la barrera que supone el anclaje, encontrándose en estos casos en un estado metaestable. Los ángulos máximo y mínimo que delimitan este intervalo son llamados ángulo de avance y de retroceso,

CAPÍTULO 4. INTERACCIÓN DE LA SUPERFICIE MODIFICADA DEL DIÓXIDO DE TITANIO CON EL AGUA

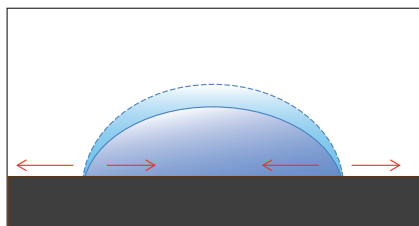


Figura 4.2: Representación de la fuerza de anclaje ejercida sobre una gota posada en una superficie. Conforme se va evaporando, el volumen disminuye, pero su perímetro está anclado y por tanto el ángulo de contacto se ve forzado a variar.

respectivamente. La diferencia entre estos ángulos es la histéresis, tal y como se define en la literatura [69]. En los procesos reales, son estos ángulos los que se miden, y a partir de los cuales se obtiene información sobre la hidrofiliidad.

Por último, conviene destacar que en los experimentos realizados la gota no se encuentra en un estado estático, ya que al carecer de una atmósfera saturada a su alrededor, se va evaporando poco a poco conforme pasa el tiempo.

4.3. Resultados experimentales

4.3.1. Preparación de la muestra

Tras introducir la muestra en vacío, la sometemos a un bombardeo suave (1 keV) con el fin de limpiarla de los contaminantes atmosféricos, ya que éstos pueden influir drásticamente en la hidrofiliidad de la superficie [70]. A continuación la muestra se calienta a unos 150 °C, de forma que se recupera la planitud de la superficie.

Realizamos la modificación mediante bombardeo sobre la mitad de la superficie, de forma que la comparación entre ambos estados se pueda realizar fácilmente, sobre la misma muestra. Este bombardeo de modificación se lleva a cabo con una energía de 3 keV.

Con el fin de controlar las condiciones en las que la muestra es expuesta a la atmósfera, tras la modificación se expone a una baja presión de agua (10^{-1} mbar) durante 5 minutos, de forma que las posiciones que tienden a hidroxilarse, esto es, las vacantes de oxígeno [71], no queden cubiertas por otro tipo de contaminación.

Así mismo, se ha hecho la prueba de realizar este mismo tratamiento con exposición a oxígeno en lugar de a agua con el fin de comprobar si el oxígeno gaseoso puede

disociarse y cumplir este mismo papel de rellenar las vacantes.

4.3.2. Estado químico de la superficie

Como método para confirmar la eficacia de los distintos procesos en la preparación de la muestra, hemos estudiado el estado químico de la superficie mediante espectroscopia Auger.

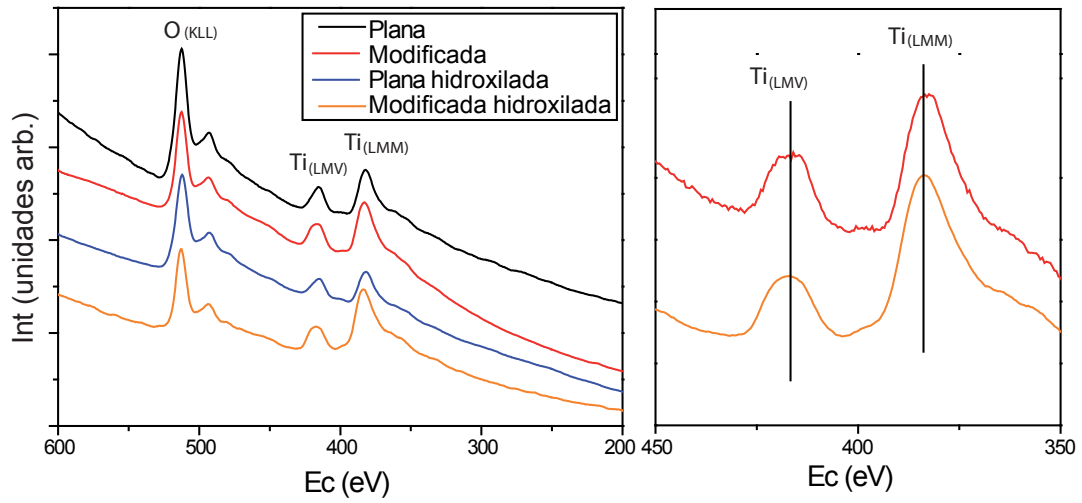


Figura 4.3: Espectros Auger de las superficies plana y modificada antes y después de la hidroxilación. En la derecha, detalle del efecto de la hidroxilación en la superficie modificada sobre los picos del titanio.

En la fig. 4.3 se observa en primer lugar el cambio producido por el bombardeo y, en segundo lugar, los cambios que produce la hidroxilación sobre la superficie original y sobre la superficie modificada.

Los cambios producidos por el bombardeo iónico se han estudiado con detenimiento en el capítulo anterior. En el espectro correspondiente a la superficie modificada se observa una menor relación de oxígeno frente a titanio, junto con la aparición de un hombro a mayores energías en el pico (LMV) del titanio.

Por otra parte, la hidroxilación no produce ningún cambio apreciable en el espectro de la superficie plana, ya que en ella no hay vacantes que se puedan hidroxilar. Sin embargo, en la superficie modificada sí que se produce un pequeño cambio, ya que, tal como se puede observar en el detalle de la fig. 4.3, el hombro correspondiente a mayores energías en el pico (LMV) del titanio disminuye ligeramente, aunque sin llegar

CAPÍTULO 4. INTERACCIÓN DE LA SUPERFICIE MODIFICADA DEL DIÓXIDO DE TITANIO CON EL AGUA

a desaparecer. Esto indica una oxidación parcial de los átomos de titanio, aunque la diferencia composicional no es apreciable.

Por otro lado, hemos realizado este mismo proceso exponiendo la superficie modificada a oxígeno en lugar de agua, con el fin de comprobar si el mecanismo de reoxidación sucede de la misma manera. Si se exponen ambas superficies a una atmósfera de oxígeno el resultado no es el mismo, ya que ninguna de las dos muestra cambios apreciables. Esto se debe probablemente a que el oxígeno debe disociarse para incorporarse a la red, reacción que es mucho más costosa que la disociación del agua. Por lo tanto, apenas existe incorporación en este caso.

4.3.3. Ángulo de contacto

Realizamos medidas del ángulo de contacto de una gota de agua con la superficie del material a temperatura ambiente y presión atmosférica. Para ello dejamos caer la gota sobre la superficie mediante una jeringuilla, detectando y midiendo el ángulo de contacto formado mediante el sistema de medida de ángulo de contacto.

Volumen de las gotas

El tamaño de las gotas que se depositan puede ser variado a voluntad. Sin embargo, hay algunos factores que se deben tener en cuenta a la hora de elegir el valor adecuado:

Por un lado, para realizar la medida y evitar que afecten irregularidades microscópicas, se recomienda que se utilicen gotas del mayor volumen posible. Esto también minimiza la dependencia de los ángulos de avance y retroceso con el volumen [41].

Por otro lado, para poder asumir que el ángulo de la gota según cae es equivalente al ángulo de avance, se debe emplear la aproximación hidrostática, lo cual implica despreciar el efecto de la gravedad. Esto es sólo correcto para gotas lo suficientemente pequeñas, tal y como hemos señalado anteriormente.

Teniendo en cuenta estos factores, hemos elegido como valor óptimo para estos experimentos un volumen de $1\ \mu\text{l}$.

Ángulo de contacto inicial

Los datos del ángulo de contacto de la gota recién depositada se obtienen esperando tan sólo unos segundos desde que se retira la jeringuilla para tomar la imagen de la

4.3 Resultados experimentales

que se obtienen los datos. Llamaremos al ángulo obtenido en este momento “ángulo inicial”.

Cabe destacar que todas las medidas han sido realizadas en condiciones atmosféricas, con la presión relativa de agua dada por la humedad del ambiente. El valor medio de esta humedad a lo largo de los experimentos ha sido del 38 %.

Muestras con condiciones de preparación controladas presentan resultados para el ángulo de contacto inicial como los que se pueden observar en la fig. 4.4. En ésta se representan los valores obtenidos para el ángulo de contacto frente al número de experimento dentro de una misma tanda.

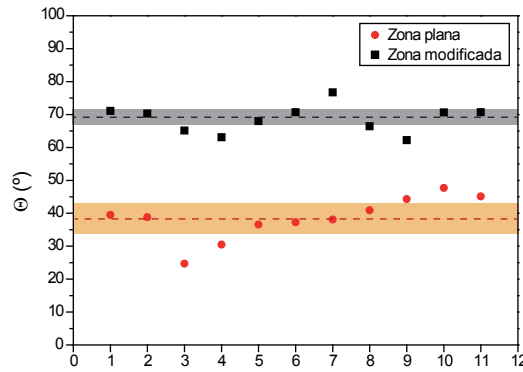


Figura 4.4: Datos obtenidos para el ángulo de contacto de gotas sobre la superficie plana y sobre la modificada. El eje de abcisas representa el orden en el que se toman cada una de las series de datos. Las líneas discontinuas representan los valores medios y las bandas coloreadas sus respectivos errores. Se observa una diferencia clara entre las dos superficies, mostrando la zona modificada valores mayores en todo momento.

Los valores medios obtenidos para cada una de las superficies son:

$$\theta(plana) = (38,5 \pm 4,4)^{\circ} \quad (4.2)$$

$$\theta(mod) = (68,6 \pm 2,8)^{\circ} \quad (4.3)$$

Como se puede apreciar tanto en la gráfica como en estos datos numéricos, la diferencia entre los resultados correspondientes a ambas superficies es del mismo orden de magnitud que los valores obtenidos, así como considerablemente mayor que su dispersión. Además, no parece haber variación de los valores con el tiempo dentro del

CAPÍTULO 4. INTERACCIÓN DE LA SUPERFICIE MODIFICADA DEL DIÓXIDO DE TITANIO CON EL AGUA

experimento, lo cual demuestra que ni el hecho de que la superficie ya haya sido mojada ni los pequeños intervalos de tiempo transcurridos (del orden de minutos) afectan a los resultados.

En el caso de la exposición a oxígeno en lugar de agua como paso previo a la extracción de la campana, los resultados obtenidos para el ángulo de contacto presentan valores similares. Una posible explicación de este hecho es que los grupos hidroxilo que ocupan el lugar de las vacantes de oxígeno no ejercen un papel determinante en la manera en la que la superficie interactúa con el agua. Esto es algo llamativo, ya que la hidroxilación de una superficie suele ser un factor determinante en la interacción de ésta con el agua. Otra posibilidad es que la hidroxilación ocurra de igual manera al ser expuesta la superficie a la atmósfera, aunque no haya sucedido en el interior de la campana.

También hemos comprobado la evolución de la hidrofiliidad de la superficie en periodos algo mayores de tiempo, realizando estas mismas medidas tras varias horas de exposición al ambiente. Se observa que las superficies se vuelven más hidrofóbicas, mientras que la diferencia entre ellas disminuye o incluso desaparece. Este hecho es probablemente debido a que los contaminantes atmosféricos orgánicos se depositan en la superficie, lo cual tiende a hacerla más hidrofóbica [70][72]. De esta manera se demuestra la importancia del proceso de limpieza realizado al introducir la muestra en la campana.

4.3.4. Evolución con el tiempo: Evaporación

En esta sección se presentan dos tipos de medidas: las primeras corresponden a la evolución con el tiempo de los parámetros de una gota que, una vez depositada, se deja evaporar de forma natural. El segundo tipo de medidas es el obtenido al modificar el volumen de una gota cíclicamente mediante la inyección y sustracción consecutivas del agua. De estos dos tipos de medidas se pueden obtener nuevos datos que nos ayudan a completar la información sobre la hidrofiliidad de las superficies.

Las medidas correspondientes a la evaporación se pueden observar en la fig. 4.5, en la cual se pueden comparar las curvas de evolución del ángulo, el volumen y el diámetro de una gota que se evapora sobre la superficies plana y sobre la modificada.

En estas curvas hay varios tramos y puntos a partir de los cuales podemos obtener información:

4.3 Resultados experimentales

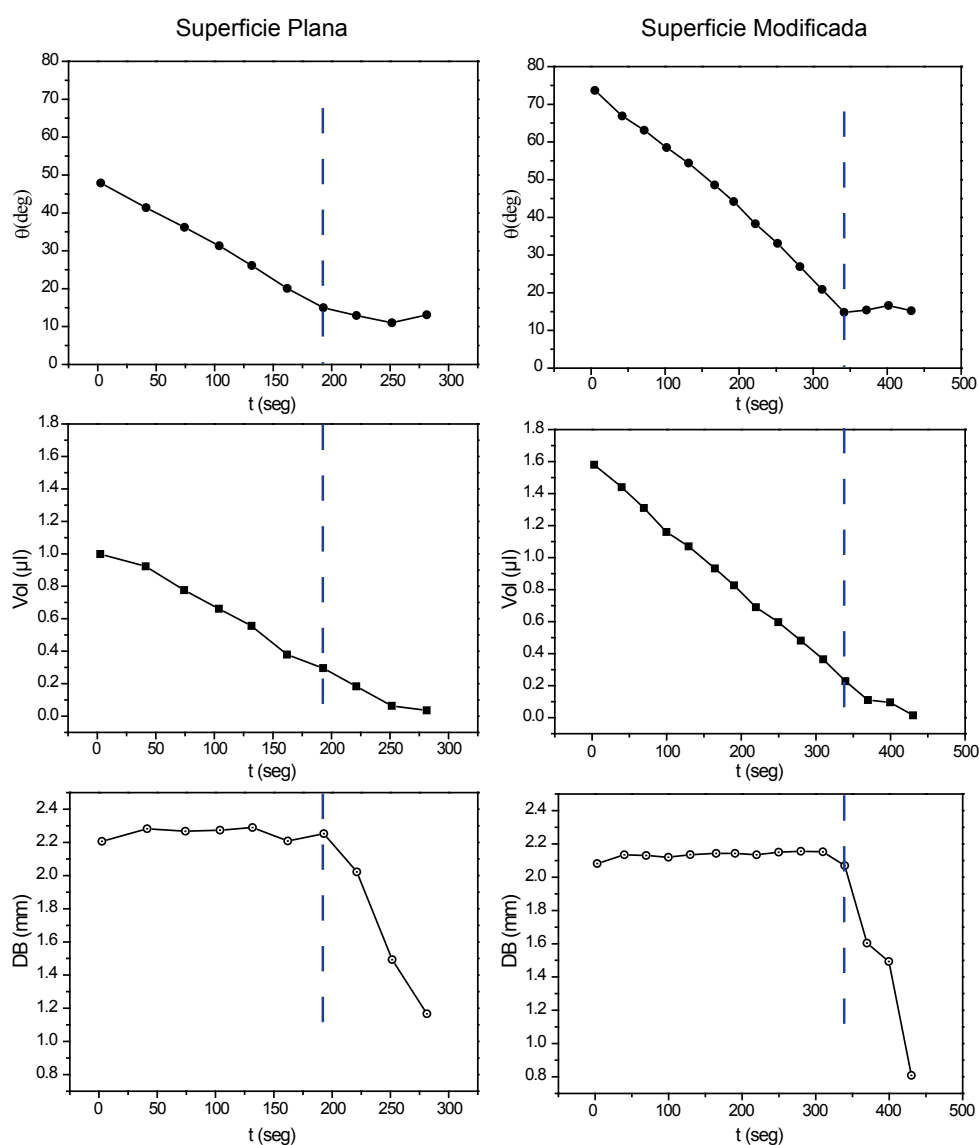


Figura 4.5: Evolución de los valores del ángulo de contacto (θ), el volumen (Vol) y el diámetro de la base (DB) de la gota a lo largo de la evaporación sobre la superficie plana (izquierda) y la modificada (derecha).

- Ángulo inicial, que es el dato equivalente a los mostrados más arriba. Los datos de este tipo extraídos de estas curvas concuerdan con los obtenidos anteriormente: el ángulo inicial sobre la superficie modificada es mayor que sobre la superficie plana, siendo los valores cuantitativamente similares. La cinética del proceso de evaporación depende en cierta medida de este valor inicial [73]. Por otro lado, el volumen inicial

CAPÍTULO 4. INTERACCIÓN DE LA SUPERFICIE MODIFICADA DEL DIÓXIDO DE TITANIO CON EL AGUA

de las gotas sobre la superficie modificada es usualmente mayor que sobre la superficie plana, probablemente debido a algún artefacto en la medida.

- El primer tramo de la curva se corresponde con el periodo de anclaje, en el cual el diámetro base permanece constante mientras que el ángulo baja.

- Este primer tramo termina cuando se produce desanclaje: hay un momento a partir del cual el ángulo se mantiene constante mientras que el diámetro comienza a bajar. Este ángulo es el ángulo de desanclaje, el cual puede interpretarse como una de las definiciones para el ángulo de retroceso [64]. El desanclaje se produce cuando el balance de energías hace preferible pasar del modo de diámetro constante al modo de ángulo constante [74].

- En algunos casos, se produce una subida del valor del ángulo de contacto tras el desanclaje. Si esto ocurriera de forma cíclica y llegándose siempre hasta un mismo valor, éste se correspondería con el ángulo de equilibrio. Sin embargo, en nuestro caso sólo ocurre como máximo una vez, de forma que sirve como cota inferior para el ángulo de equilibrio, pero no da su valor exacto [75].

- La literatura [76] describe la posible existencia de un último tramo en el que disminuyen simultáneamente el ángulo de contacto y el diámetro de la gota. Sin embargo, este periodo es muy breve y se da para ángulos muy pequeños, por lo que no lo hemos podido observar mediante nuestro análisis.

A diferencia del ángulo inicial, los valores del ángulo de desanclaje no muestran una diferencia entre las dos superficies tan clara como en el caso del ángulo de la gota recién depositada. Sin embargo, se puede apreciar una cierta tendencia, según la cual el ángulo de desanclaje en la superficie modificada es algo mayor que en la plana, como se puede ver en la fig. 4.6.

A partir de los datos de esta gráfica, se obtienen los siguientes valores medios:

$$\theta(plana) = (12,3 \pm 1,3)^{\circ} \quad (4.4)$$

$$\theta(mod) = (16,8 \pm 2,7)^{\circ} \quad (4.5)$$

La diferencia entre ambos valores es manifiestamente menor en este caso que en el del ángulo inicial, de forma que los errores de las medidas están cerca de solapar. Sin embargo, se trata de un resultado robusto, ya que la diferencia se mantiene a lo largo de las medidas del experimento, y es coherente con los resultados anteriores, ya que ambos apuntan a una mayor hidrofobicidad de la superficie modificada.

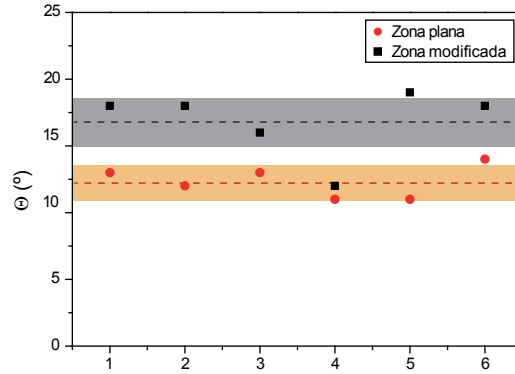


Figura 4.6: Datos obtenidos para el ángulo de desanclaje de las gotas sobre la superficie plana y sobre la modificada. El eje de abscisas representa el orden en el que se toman cada una de las series de datos. Los valores correspondientes a la superficie modificada son superiores a los de la superficie plana.

Cabe destacar también que en este caso el error obtenido es mayor para la superficie modificada que para la plana, al contrario de lo que ocurría para el ángulo inicial.

4.3.5. Evolución con el tiempo: Ángulo dinámico

Hemos realizado también experimentos de ángulo dinámico mediante oscilación de volumen. La fig. 4.7 muestra los datos obtenidos a partir de éstos.

En ambas superficies cada uno de los parámetros muestra un cierto comportamiento similar, aunque presentando pequeñas diferencias:

- En primer lugar, el ángulo de contacto asciende y desciende, pero con un intervalo en el que se mantiene en el máximo. En el caso de la zona plana el mínimo sólo se alcanza instantáneamente, mientras que en la zona modificada también hay una pequeña remanencia en torno a este valor, aunque mucho menor que en torno al máximo.

De los valores alcanzados en estas oscilaciones, el mínimo y el máximo a los que se llegan deben corresponderse con los ángulos de avance y retroceso. Esto no sucede así si no se ha llegado a un ángulo máximo o mínimo que la gota se resista a superar; en el caso de la superficie plana, no parece que se haya alcanzado este límite, y es posible que ocurra esto mismo en la superficie bombardeada, aunque no se ve tan claramente. Sin embargo, el mínimo de las curvas puede considerarse una cota superior para el ángulo de retroceso. Los valores obtenidos a partir de estas gráficas son cualitativamente coherentes con las diferencias observadas anteriormente, ya que los ángulos de avance y

CAPÍTULO 4. INTERACCIÓN DE LA SUPERFICIE MODIFICADA DEL DIÓXIDO DE TITANIO CON EL AGUA

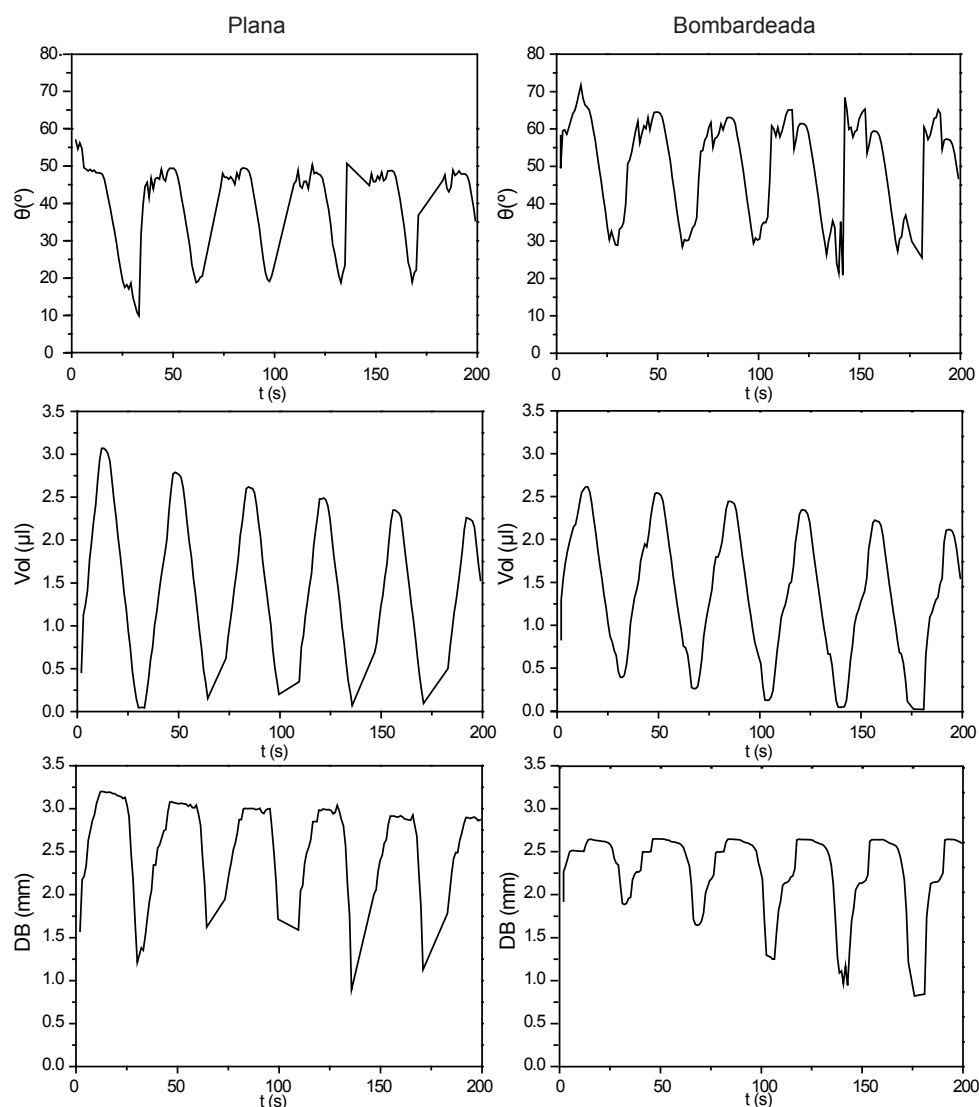


Figura 4.7: Datos obtenidos para el ángulo de contacto (θ), volumen (Vol) y diámetro de la base (DB) base de las gotas sobre la superficie plana (izquierda) y sobre la modificada (derecha) durante las oscilaciones de volumen.

retroceso para la superficie modificada (30° y 60° , respectivamente) son superiores a los obtenidos para la superficie plana (20° y 45° , respectivamente). Los ángulos máximos son coincidentes además con los valores ya obtenidos para la gota recién depositada; sin embargo, los ángulos mínimos alcanzados en esta ocasión presentan valores más elevados que los obtenidos para el desanclaje.

- El volumen presenta un comportamiento de subida y bajada lineal, sólo con ciertas

irregularidades cerca de los mínimos. Dado que es el parámetro controlado externamente, resulta lógico que sea el más regular. A volúmenes muy bajos la gota no tiene forma de casquete y es por eso que el programa de análisis no realiza la medida con total exactitud. El volumen máximo va descendiendo paulatinamente a lo largo de los ciclos, lo cual es un efecto debido a la evaporación que se produce durante el proceso y no se puede compensar mediante el programa.

- En cuanto al diámetro de la base de la gota, éste tiene un comportamiento similar al ángulo, en el sentido de que entre el incremento y el descenso de su valor se producen “mesetas”, en las cuales su valor se mantiene fijo. Sin embargo, en el diámetro base estos periodos constantes se corresponden a los momentos en que los bordes de la gota están anclados, al contrario que en el caso del ángulo, cuyo valor permanecía constante cuando los bordes se empezaban a mover.

4.3.6. Condensación

Como medida complementaria al valor del ángulo de contacto, hemos realizado observaciones de la condensación de la humedad ambiental sobre la superficie de la muestra, previamente preparada con el mismo método que para las medidas de ángulo de contacto.

Para conseguir que el agua se condense sobre la muestra, se hace descender la temperatura mediante una celda Peltier, manteniendo la cara de mayor temperatura en contacto con un sistema de refrigeración, de forma que la cara de menor temperatura, sobre la que se apoya la muestra, descienda a temperaturas cercanas a 0 °C. La temperatura se monitoriza por medio de un termopar tipo K.

Conforme desciende la temperatura, observamos la superficie mediante microscopía óptica, centrándonos en la frontera de la zona plana y la zona modificada. Sobre estas dos zonas nuclea primero pequeñas gotas de agua, que presentan un tamaño y una evolución distintas dependiendo de en cuál de las superficies se hallen.

En la fig. 4.8 se muestran dos imágenes de la frontera realizadas a distintos grados de recubrimiento.

Como se puede observar, en la zona modificada (derecha) hay un mayor número de gotas que sobre la zona plana (izquierda), siendo las gotas en esta última mayores. Sin embargo, en un nivel aun más bajo de recubrimiento, que constituye una etapa muy corta y difícilmente representable, se puede ver cómo la zona plana es la primera en

CAPÍTULO 4. INTERACCIÓN DE LA SUPERFICIE MODIFICADA DEL DIÓXIDO DE TITANIO CON EL AGUA

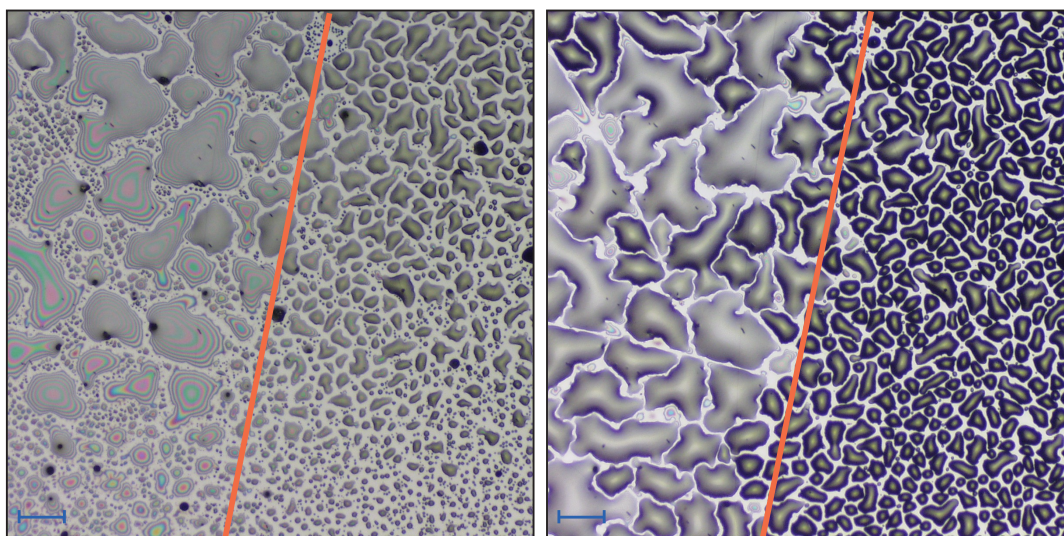


Figura 4.8: Imágenes de microscopía óptica de la frontera entre las dos superficies (modificada, derecha; plana, izquierda) para distintos grados de recubrimiento de agua. La línea naranja marca la separación entre ambas zonas. La línea azul indica la escala correspondiente a $100\ \mu\text{m}$.

comenzar la nucleación, siendo en el primer momento mayor el número de gotas que en la zona modificada. Estas gotas, de pequeño tamaño y gran número, son como las que se ven en la imagen de bajo recubrimiento entre las gotas de mayor extensión, ya coalescidas, de la zona plana.

Por otro lado, para bajo recubrimiento de agua se observan los llamados “anillos de Newton” en la zona plana, como se puede apreciar en la fig. 4.8 en la imagen de bajo recubrimiento (izquierda), y de forma más detallada en la fig. 4.9, en la que también se expone un diagrama sencillo que representa este fenómeno. Estos anillos son franjas de interferencia óptica producidas al incidir el haz de luz sobre las gotas de menor altura.

Para cada longitud de onda, la formación de una interferencia constructiva o destructiva depende de la diferencia de camino óptico entre la componente reflejada y la componente transmitida al interior de la gota. En el caso de incidencia perpendicular a la superficie (si bien el diagrama presenta un ángulo de incidencia distinto de cero para una mejor comprensión), esta diferencia de camino óptico está directamente ligada a la altura de la gota en cada punto.

El sistema óptimo para observar los anillos de Newton es aquel que dispone de una fuente de luz monocromática. En nuestro caso, al estar iluminando la superficie median-

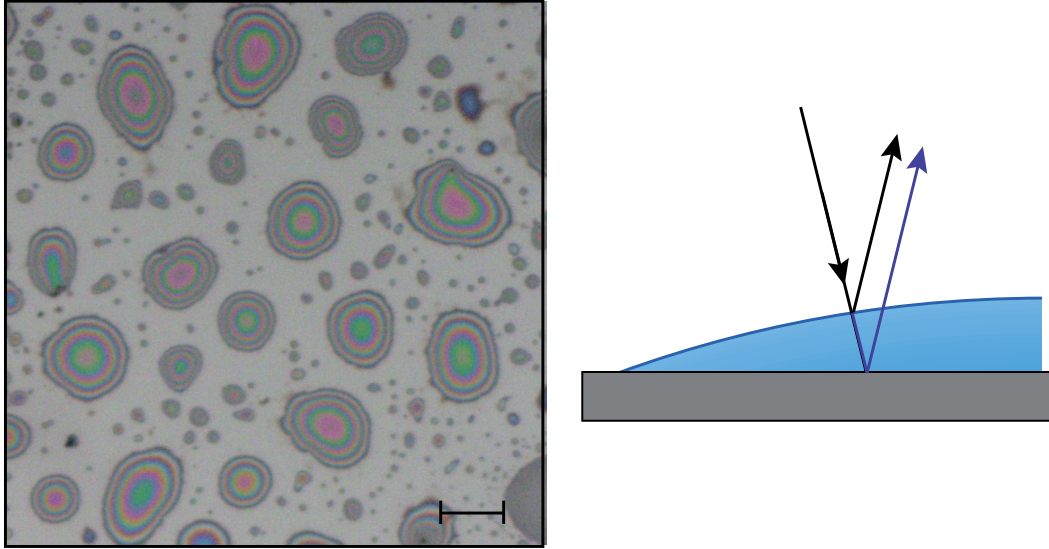


Figura 4.9: Izquierda: Imagen de los anillos de Newton. La línea negra indica la escala correspondiente a $50 \mu\text{m}$. Derecha: Esquema de la diferencia de camino óptico entre la onda reflejada en la primera interfase y la reflejada en la segunda interfase. En el caso de mayor interés, los rayos de luz son perpendiculares a la superficie.

te la luz blanca del propio microscopio, tenemos anillos producidos por las interferencias de las distintas longitudes de onda. Es posible sin embargo un análisis estimativo seleccionando una longitud de onda concreta y observando los anillos correspondientes a ésta.

A partir de estos anillos y suponiendo que las gotas tienen la forma de casquetes esféricos de muy bajo ángulo, se puede obtener el ángulo que forman éstas con la superficie [77]. Esto se hace obteniendo la altura de los puntos que corresponden a los anillos consecutivos para una longitud de onda dada. Para ello, se utiliza la siguiente fórmula:

$$a_i = \frac{i\lambda}{2n_L} \quad (4.6)$$

siendo la a_i la altura de la gota en el punto correspondiente a cada anillo i , λ la longitud de onda correspondiente y n_L el índice de refracción del líquido para dicha longitud de onda (agua, en nuestro caso; $n=1.33$). A partir de la altura en diversos puntos, se puede obtener una estimación del ángulo de contacto.

CAPÍTULO 4. INTERACCIÓN DE LA SUPERFICIE MODIFICADA DEL DIÓXIDO DE TITANIO CON EL AGUA

Tomamos una de las gotas de aspecto más regular y estimamos una longitud de onda de $\lambda = 750$ nm para los anillos de color rosa/rojo, que son los mejor definidos.

A partir de los valores de altura obtenidos y las posiciones de los anillos, estimamos un ángulo de contacto de $\alpha \approx 2^\circ$. Este valor es inferior y muy distinto de los obtenidos para los ángulos de avance y retroceso de cualquiera de las dos superficies. Hay que tener en cuenta que el proceso de formación en este caso es distinto, ya que las gotas de las que se ha estimado el ángulo se han formado por la coalescencia de gotas más pequeñas, y no por inyección o deposición directa de líquido como en los casos anteriores. Por otra parte, es muy significativo que esta coalescencia ocurra en mucha mayor medida para la superficie plana que para la superficie modificada, tal y como se puede observar en las imágenes.

4.4. Discusión de resultados

A la hora de analizar los resultados obtenidos y compararlos con la bibliografía, hay que tener en cuenta la problemática ya mencionada acerca de la medida del ángulo de contacto de equilibrio y la relación de éste con las medidas.

A lo largo de este capítulo hemos obtenido valores de los ángulos de avance y retroceso, tanto para la superficie plana como para la superficie modificada, mediante varias aproximaciones: una de ellas consiste en asimilar el ángulo de la gota recién depositada como ángulo de avance, y el ángulo en que se produce el desanclaje como ángulo de retroceso; el otro método consiste en obtener los ángulo máximo y mínimo que alcanza una gota que es sometida a oscilaciones continuas de volumen.

Si bien las dos aproximaciones aportan unos valores bastante coincidentes para el ángulo de avance, no ocurre de igual modo con el ángulo de retroceso, siendo los valores obtenidos a partir de los valores cíclicos considerablemente mayores.

Para realizar los cálculos, tomaremos para el ángulo de avance el dato más preciso, proporcionado por los valores del ángulo de la gota recién depositada. En cuanto al ángulo de retroceso, existe una discusión en la literatura [64] sobre a partir de qué proceso se debe tomar como auténtico este ángulo, ya que está demostrado que según el método usado los valores pueden ser muy dispares. En nuestro caso, compararemos los resultados obtenidos utilizando los distintos valores obtenidos.

Realizando una estimación mediante la cual se tienen en cuenta las energías de línea para los ángulos de avance y retroceso, se llega a una ecuación para el ángulo de equilibrio [78]:

$$\cos(\theta_Y) = \frac{\Gamma_A \cos \theta_A + \Gamma_R \cos \theta_R}{\Gamma_A + \Gamma_R} \quad (4.7)$$

donde

$$\Gamma = \left(\frac{\sin^3 \theta}{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)} \right)^3 \quad (4.8)$$

Este factor Γ aumenta conforme disminuye el ángulo. Es por esto que el valor del ángulo de equilibrio será más cercano al valor del ángulo de retroceso que al del ángulo de avance; además, dependerá también más fuertemente del primero.

A partir de los datos recopilados, obtenemos valores para el ángulo de equilibrio. En primer lugar, realizamos los cálculos asimilando el ángulo de retroceso al ángulo de desanclaje:

$$\theta_Y(plana) = 13,6^\circ \quad (4.9)$$

$$\theta_Y(mod) = 17,6^\circ \quad (4.10)$$

En segundo lugar, efectuamos la misma operación tomando el ángulo de retroceso como el mínimo de los valores de las oscilaciones:

$$\theta_Y(plana) = 22,6^\circ \quad (4.11)$$

$$\theta_Y(mod) = 31,0^\circ \quad (4.12)$$

Tal y como hemos predicho, el valor final obtenido es muy dependiente del ángulo de retroceso seleccionado.

En cualquiera de los casos, el valor superior de los ángulos formados sobre la superficie modificada ya observado en los datos experimentales se traduce en un mayor ángulo de equilibrio para la superficie modificada que para la plana, siendo por tanto la superficie bombardeada más hidrofóbica.

Esto no es lo más esperable si se tiene en cuenta el factor morfológico y las consideraciones de Ramiasa *et al.* [65] y Nguyen *et al.* [66]. Sin embargo, resulta coherente con el aumento de la hidrofobicidad descrito por Pittoni *et al.* [64]. Cabe destacar que

CAPÍTULO 4. INTERACCIÓN DE LA SUPERFICIE MODIFICADA DEL DIÓXIDO DE TITANIO CON EL AGUA

en nuestro caso la rugosidad inducida es considerablemente menor que en la mayor parte de los casos de la literatura, ya que la superficie modificada presenta, al igual que las muestras presentadas en el capítulo anterior, una rugosidad media del orden del nanómetro. Por otro lado, en nuestro caso se añade un importante factor, que es la modificación de la estructura, tal y como ya hemos expuesto. Según los resultados obtenidos, es probable que este factor prime sobre la variación de la morfología.

Otro elemento que puede jugar un papel importante en la modificación de la hidrofiliidad son las diferencias químicas producidas en la superficie. Tal y como hemos descrito previamente, el nuevo material es un subóxido, con un alto grado de reducción con respecto al óxido original. La nueva estructura puede suponer una interacción distinta con el agua, si bien la polaridad neutra del plano de la superficie hace que la distribución atómica no sea un factor tan determinante. Por otro lado, teniendo en cuenta que los resultados en el ángulo de contacto han resultado no ser sensibles a la diferencia en la incorporación de oxígeno, al exponerse a agua y oxígeno gas, deducimos que el aspecto químico no es el que controla mayoritariamente los cambios producidos.

En cuanto a las observaciones de la condensación realizados mediante microscopía óptica, hemos obtenido imágenes que describen el recubrimiento de la superficie y el tamaño de las gotas que se forman sobre ellas. Esto no está directamente definido por la hidrofiliidad del material; sin embargo, se pueden establecer ciertas relaciones entre estos dos aspectos.

La superficie que se muestra más hidrofóbica (la zona modificada) tiene un menor número de centros de nucleación. Sin embargo, las gotas coalescen de forma muy rápida en la zona hidrofílica, ya que tienden a extenderse, por lo que durante la mayor parte del proceso –todo él salvo los estadios iniciales– el número de gotas es mayor en la zona hidrofóbica.

Es destacable el hecho de que una alta densidad de centros de nucleación pueda dar lugar finalmente a una densidad menor de gotas mediante los procesos de coalescencia. Estos procesos son también los responsables de que el ángulo de contacto de estas gotas sea mucho menor que el ángulo de contacto de equilibrio o incluso que el de retroceso, medidos por otros procedimientos.

El número de centros de nucleación no está directamente relacionado con la hidrofiliidad del material, pero sí el posterior proceso de crecimiento, ya que una mayor altura y menor superficie suponen un mayor ángulo de contacto. Esto es coherente con

los resultados obtenidos para el ángulo de contacto en los experimentos estáticos y dinámicos.

Un rasgo importante de estas medidas es su gran reproducibilidad. Una vez establecido el proceso, los datos muestran una dispersión bastante pequeña a través de los experimentos, manteniendo un valor medio coherente y una diferencia constante entre las dos superficies.

Por otro lado, hay que destacar que las propiedades estudiadas se observan sólo cuando la superficie ha sido expuesta a la atmósfera durante poco tiempo, ya que los contaminantes atmosféricos hacen que los valores obtenidos no se mantengan en el tiempo.

4.5. Conclusiones

La modificación efectuada en la superficie mediante bombardeo iónico produce un cambio apreciable en la hidrofilicidad del material. Hemos comprobado que la superficie modificada es más hidrofóbica, de acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos de ángulo estático, ángulo dinámico y de condensación.

La hidrofilicidad intrínseca del material, tanto en la superficie plana como en la modificada, sólo se puede medir bajo condiciones controladas, sin que haya exposición prolongada a la atmósfera, ya que los contaminantes presentes en ésta se adsorben sobre la superficie y afectan a su interacción con el agua.

Las pruebas de condensación, por otro lado, revelan que la superficie plana muestra un ángulo de contacto especialmente bajo debido a que, además de su hidrofilicidad intrínseca, en esta superficie aparece un alto número de centros de nucleación, a partir de los cuales se forman por coalescencia microgotas extensas y de poco volumen.

De las modificaciones morfológica, química y estructural producidas mediante el bombardeo iónico, la que parece ser dominante es la estructural, ya que los cambios que se producen son los opuestos a los esperables teniendo en cuenta los otros dos factores.

Capítulo 5

Oxidación catalítica de CO sobre superficies modificadas de rutenio

5.1. Introducción

La oxidación del monóxido de carbono para convertirse en dióxido de carbono es una reacción que ha sido ampliamente estudiada, especialmente en relación a los catalizadores que la soportan. El CO es una molécula sencilla cuya oxidación sobre cualquier sustrato se ha considerado siempre un sistema modelo. En general, la catálisis sobre metales de transición tardíos (Ru, Rh, Ir, Pd, Pt) despierta un gran interés, principalmente por las posibilidades que presentan en numerosas aplicaciones [79].

De entre estos metales, el que tiene un comportamiento más peculiar es el rutenio. Es el que presenta una menor actividad en ultraalto vacío, y sin embargo, su actividad aumenta drásticamente cuando se trabaja en condiciones oxidantes cercanas a presión atmosférica. Este problema, relacionado directamente con el ya mencionado *pressure gap*, es la causa principal de que exista una gran polémica con respecto a la naturaleza de la superficie de rutenio cuando sirve como soporte catalítico para la oxidación del CO. Las posibilidades que se barajan como fase activa para esta reacción son la formación de una capa de óxido de rutenio sobre la superficie, la formación de un preóxido, o la permanencia de la superficie de rutenio original, tan solo cubierta por una monocapa de oxígeno.

CAPÍTULO 5. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO SOBRE SUPERFICIES MODIFICADAS DE RUTENIO

Hay estudios [80] que afirman que la propia superficie del rutenio tiene una actividad catalítica demasiado baja como para ser la que soporte dicha reacción, y que debe ser por tanto una fase llamada “preóxido”, la que proporciona soporte catalítico a la reacción de oxidación para temperaturas inferiores a aquellas en que el RuO_2 es estable. Esta fase transitoria entre el metal y el óxido ha sido descrita como una tricapa compuesta por una capa de oxígeno, otra de rutenio y otra de oxígeno, con la característica de que mantiene la estructura hexagonal sobre el plano, siendo la estequiometría local la del óxido de rutenio (RuO_2) [35]. Según la literatura, la incorporación de este oxígeno se produce más fácilmente en el caso de que la superficie original presente una cierta rugosidad.

Sin embargo, simultáneamente hay estudios de Goldman *et al.* [36, 81] que afirman que es la propia superficie de rutenio, tan solo recubierta por una monocapa de oxígeno, la que sirve de catalizador para esta reacción.

Gao *et al.* [34] reportan que el óxido de rutenio se reduce en presencia de CO, siendo las zonas reducidas las que catalizan la reacción. El hecho de que la superficie así formada sea más activa que la superficie del rutenio metálico sin oxidar queda justificado porque la reducción hace que la superficie sea más rugosa, habiendo entonces más átomos de rutenio con baja coordinación, sobre los cuales la reacción ocurre con mayor facilidad.

En este capítulo hemos abordado el tema de la oxidación del monóxido de carbono introduciendo una nueva variable, que es la creación de una alta densidad de defectos superficiales mediante bombardeo iónico. Para ello estudiamos la conversión mediante espectroscopia de infrarrojo, observando la estructura y composición química resultantes tras la reacción mediante LEED y Auger, respectivamente. Realizaremos estos estudios sobre la superficie (0001) del rutenio.

Las condiciones de presión en las que trabajamos se encuentran algo por debajo de las que se consideran cercanas a ambiente, del orden de 10^{-1} mbar. Estamos por tanto contribuyendo a disminuir el *gap* de presiones en cuyo rango se tiene menor información sobre los mecanismos dominantes.

Hemos realizado experimentos tanto en condiciones reductoras como en condiciones oxidantes con el fin de acercarnos a las condiciones de los distintos entornos en los que es interesante esta reacción. Por otro lado, esto hará posible abordar el problema en condiciones con distinta propensión a la formación del óxido.

El bombardeo de la superficie produce defectos de varios tipos, que pueden ser puntuales o extensos. La abundancia de estos defectos induce una reestructuración de la superficie, creando nuevas posiciones para los átomos adsorbidos o modificando aquellas que son preferenciales. Tanto este hecho como la modificación en la incorporación de oxígeno a la estructura pueden afectar considerablemente a los procesos catalíticos, por lo que la existencia de dichos defectos resulta un parámetro muy interesante para completar los estudios de esta reacción.

La comparación de la actividad catalítica entre la superficie plana y la modificada permitirá constatar la importancia de la introducción de defectos superficiales para la reacción de oxidación del monóxido de carbono.

5.2. Resultados experimentales

Con el fin de estudiar el proceso de oxidación del CO sobre la superficie de rutenio, realizamos una serie de medidas para distintas condiciones de temperatura, atmósfera y estado de la superficie.

La parte principal del experimento consiste en la monitorización de la conversión del monóxido de carbono en dióxido de carbono mediante la toma consecutiva de espectros de IRAS.

Previa y posteriormente a la conversión, llevamos a cabo observaciones de la estructura superficial, mediante el diagrama de LEED, y obtenemos datos cuantitativos de la química superficial mediante espectroscopia Auger.

5.2.1. Descripción de las condiciones

Hemos realizado el estudio de la reacción a cuatro temperaturas distintas (110 °C, 150 °C, 180 °C y 240 °C) para las superficies plana y modificada y en condiciones oxidantes y reductoras.

Con el fin de establecer una atmósfera oxidante, introducimos una presión de CO de 5×10^{-2} mbar y una presión de oxígeno de 1×10^{-1} mbar. Esta relación cumple que la relación $P(\text{O}_2)/P(\text{CO})$ es 4 veces la relación estequiométrica correspondiente a la reacción de formación de CO_2 .

En el caso de la creación de condiciones reductoras, introducimos una presión de CO de 5×10^{-2} mbar, al igual que en el caso anterior, pero en este caso con una presión

CAPÍTULO 5. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO SOBRE SUPERFICIES MODIFICADAS DE RUTENIO

de oxígeno de 6×10^{-3} mbar. Esta relación cumple que la relación $P(O_2)/P(CO)$ es 1/4 de la relación estequiométrica.

Además, para la temperatura de 150 °C hemos realizado las medidas con proporción estequiométrica, con el fin de observar las diferencias con ambos casos extremos. En este caso, introducimos una vez una presión de CO de 5×10^{-2} mbar, en este caso con una presión de oxígeno de 2.5×10^{-2} mbar. Esta relación cumple que la relación $P(O_2)/P(CO)$ es la estequiométrica.

5.2.2. Preparación de la muestra

Para limpiar la muestra conforme se introduce en vacío, realizamos sobre ella un bombardeo. La energía de este bombardeo es de 1 keV y su duración es de entre 45 y 60 minutos. A continuación procedemos al calentamiento de la superficie para recuperar la planitud. Éste se realiza mediante varias subidas rápidas de la temperatura a 1250 °C, en primer lugar con oxígeno para evitar la formación de grafeno, y posteriormente una última subida de temperatura en vacío, para deshacerse del oxígeno adsorbido en la superficie.

Tras este tratamiento, en el diagrama de difracción se puede observar la celda unidad de la superficie (0001) del Ru, tal y como se muestra en la fig. 5.1.

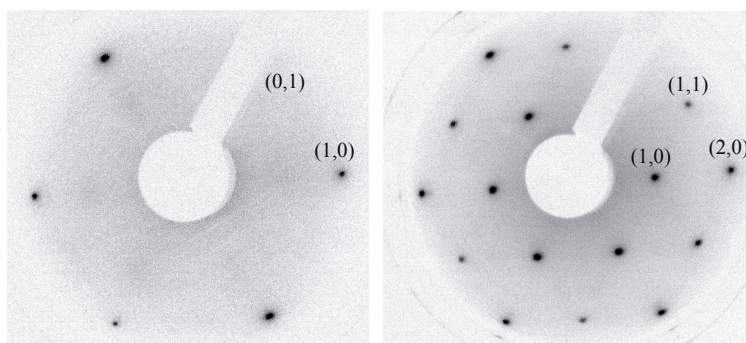


Figura 5.1: Diagramas de difracción correspondientes a la superficie (0001) de Ru limpia, a energías de 63 eV (izquierda) y 206 eV (derecha). En ellos se aprecia claramente la simetría hexagonal de la celda unidad de la superficie del rutenio.

Para llevar a cabo la modificación de la superficie, realizamos sobre ella un bombardeo similar al de limpieza, con una duración de 60 min. En la fig. 5.2 se puede observar el diagrama de difracción correspondiente a la superficie resultante tras el proceso.

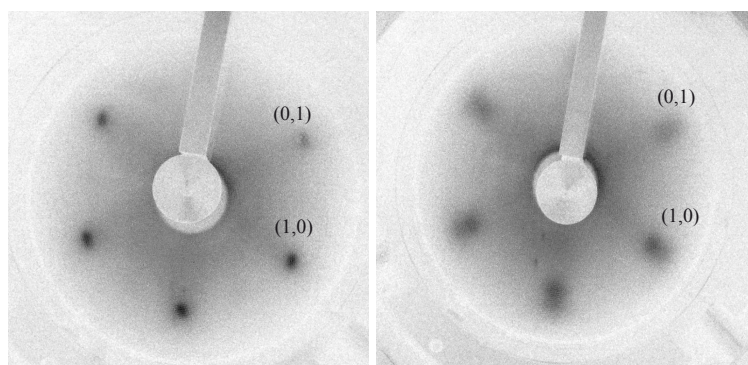


Figura 5.2: Diagramas de difracción correspondientes a la superficie modificada tomados en situación en fase (izquierda, 114 eV) y fuera de fase (derecha, 106 eV). En este segundo caso los puntos del diagrama se ven más extensos y menos definidos debido al desdoblamiento provocado por la interferencia destructiva de las periodicidades de la estructura y de los escalones generados por el bombardeo iónico.

Tal y como se aprecia al comparar ambas figuras, la definición de los puntos depende de su energía. Esto se debe a que se produce una interferencia entre la periodicidad de la red y la periodicidad de los escalones creados en la superficie. En el caso de que ambas señales se encuentren en fase o condición de Bragg, la interferencia entre ambas periodicidades es constructiva, produciéndose puntos bien definidos sin alteraciones debidas a la nueva periodicidad. Sin embargo, cuando la energía es tal que los electrones procedentes de terrazas consecutivas están fuera de fase o en condición anti-Bragg, se produce una interferencia destructiva, de forma que se pierde definición e intensidad en el punto, quedando éste desdoblado en dos.

Si se tiene suficientemente buena definición en el diagrama como para poder ver los dos puntos por separado, a partir de la distancia entre éstos se puede estimar la anchura media de las terrazas creadas en la superficie [55]. Sin embargo, en nuestro caso la dispersión es tal que los puntos son muy anchos y no se resuelven claramente, no pudiendo en este caso realizar la estimación.

5.2.3. Importancia del orden de introducción de los gases

Durante los experimentos hemos observado que el orden de introducción de los gases antes de comenzar la reacción influye en el transcurso de ésta. Esto se puede observar en la fig. 5.3, donde se representa la tasa de conversión de CO_2 para dos experimentos en

CAPÍTULO 5. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO SOBRE SUPERFICIES MODIFICADAS DE RUTENIO

los que las condiciones son las mismas pero habiendo introducido los gases en distinto orden.

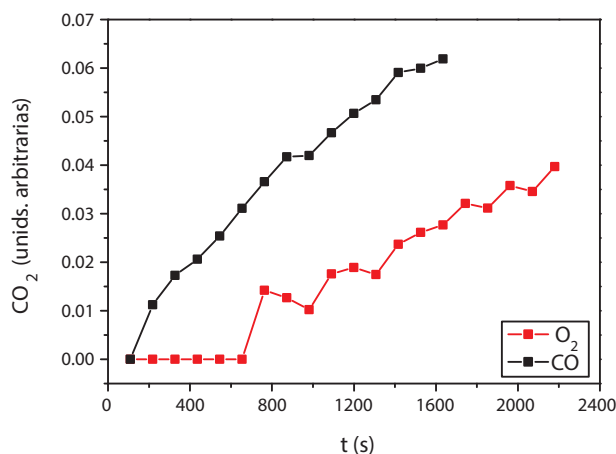


Figura 5.3: Diferencia de la tasa de conversión según el gas introducido en primer lugar. En el caso de introducir el oxígeno en primer lugar (rojo), la reacción transcurre más lentamente que si se introduce primero el CO (negro).

Se puede observar que la diferencia entre ambos casos es amplia, siendo la reacción en la que se introduce el oxígeno en primer lugar más lenta. Esto se debe a que el oxígeno pasiva en cierto grado la superficie, reduciendo su capacidad de adsorber el CO cuando forma una capa de alto recubrimiento como es la (1x1) [80]. Por este motivo, establecemos que para todas las reacciones el primer gas introducido será el monóxido de carbono.

5.2.4. Contribución de elementos espúreos

Es conveniente hacer notar que, de la actividad catalítica observada, no toda viene dada por la superficie del rutenio, plana o modificada, ya que hay otros elementos en el sistema que pueden estar actuando también como catalizadores, como la cara posterior de la muestra, los filamentos y algunos elementos del propio manipulador.

Para comprobar la importancia de estas contribuciones, hemos realizado experimentos con la superficie del rutenio cubierta por una lámina continua de oro, que hemos evaporado en el interior de la campana. Consideramos que tenemos una lámina continua cuando desaparece la señal del sustrato, es decir, del rutenio, en los espectros

Auger. El oro monocristalino o en forma de película no es un soporte catalítico para la reacción estudiada, de manera que en este caso obtenemos la contribución de todos los elementos distintos de la propia superficie. También hemos realizado la medida con una muestra de oro monocristalina, de forma que se eliminan todas las aportaciones de la muestra y quedan tan sólo las de elementos ajenos a ésta.

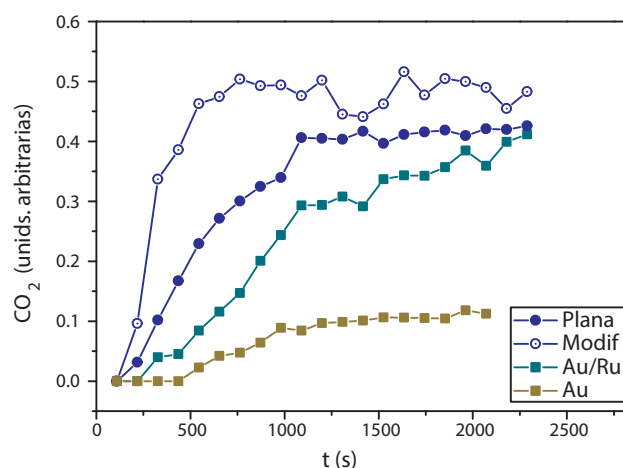


Figura 5.4: Representación de las distintas contribuciones a la actividad catalítica, en la que se diferencia la actividad de las superficies de Ru(0001) plana y modificada, la superficie de Ru(0001) recubierta de oro y la muestra monocristalina de Au(001).

Esto permite conocer el peso de las contribuciones espúreas de forma cualitativa, si bien no ha sido posible realizar una sustracción cuantitativa sistemática. En la fig. 5.4 se puede ver la diferencia de la actividad catalítica en cada uno de los casos.

Como se puede observar, la contribución de los elementos ajenos a la superficie estudiada (reverso de la muestra incluido), dada por la gráfica correspondiente a la superficie cubierta de oro, es considerable. La dada por la muestra de oro es por otra parte manifestamente menor, con lo cual se puede deducir que la cara posterior y los laterales de la muestra presentan una contribución importante.

5.2.5. Calibraciones

LEED

Para calibrar el recubrimiento de la superficie tras una reacción, tomamos como referencia algunas reconstrucciones conocidas observadas mediante el diagrama de di-

CAPÍTULO 5. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO SOBRE SUPERFICIES MODIFICADAS DE RUTENIO

fracción de LEED. En la fig. 5.5 se muestra el esquema de las distintas reconstrucciones que puede formar el oxígeno sobre la superficie del rutenio.

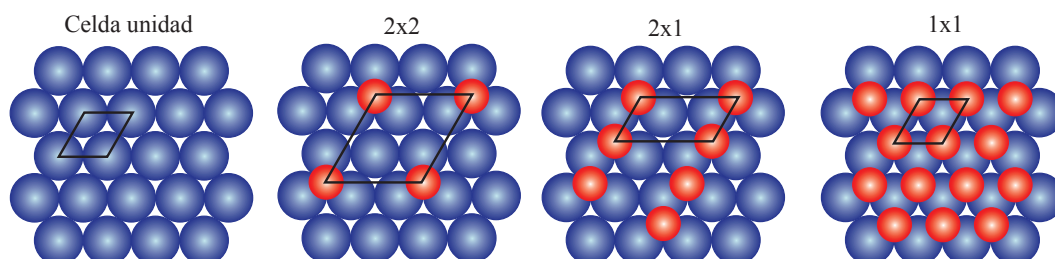


Figura 5.5: Representación esquemática de la celda unidad del rutenio, así como de las reconstrucciones (2x2), (2x1) y (1x1) superficiales que puede formar el oxígeno sobre ella.

De estas reconstrucciones, hemos seleccionado para tomar como referencias la (2x1) y la (1x1). Estos grados de recubrimiento se obtienen tras una exposición a oxígeno de 10^{-4} mbar y 10^{-1} mbar respectivamente. La identificación de estas reconstrucciones se realiza a través de sus diagramas de difracción.

En la fig. 5.6 se puede ver el diagrama correspondiente a la reconstrucción (2x1), que se caracteriza por tener los puntos extra en las posiciones intermedias del espacio recíproco. Debido a la simetría hexagonal de la red, esta reconstrucción presenta el mismo diagrama que la reconstrucción (2x2). Sin embargo, hemos realizado las exposiciones a oxígeno a presiones suficientemente altas como para estar seguros de que superamos el grado de recubrimiento correspondiente.

En cuanto a la reconstrucción (1x1), es similar a la celda unidad de la superficie, si bien en algunas ocasiones puede perder algo de definición.

Auger

Una vez identificadas las reconstrucciones, realizamos la cuantificación química mediante espectroscopia Auger, calculando la relación entre las áreas de oxígeno y rutenio. Los espectros obtenidos para las reconstrucciones (2x1) y (1x1) se muestran en la fig. 5.7.

El análisis cuantitativo se lleva a cabo realizando la integral del pico principal del oxígeno y del pico del rutenio de 240 eV, para luego calcular el *ratio* entre ellos. El motivo para no usar el pico principal del rutenio en 271 eV es evitar la contribución del

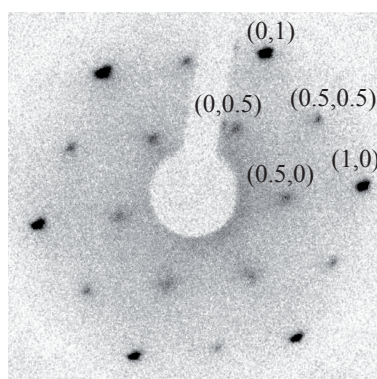


Figura 5.6: Diagrama de difracción correspondiente a la reconstrucción (2x1) del oxígeno sobre la superficie de Ru(0001)(72 eV). Los puntos que pertenecen a la reconstrucción, situados a la mitad de distancia que los de la celda unidad, son algo menos intensos que éstos, pero están bien definidos.

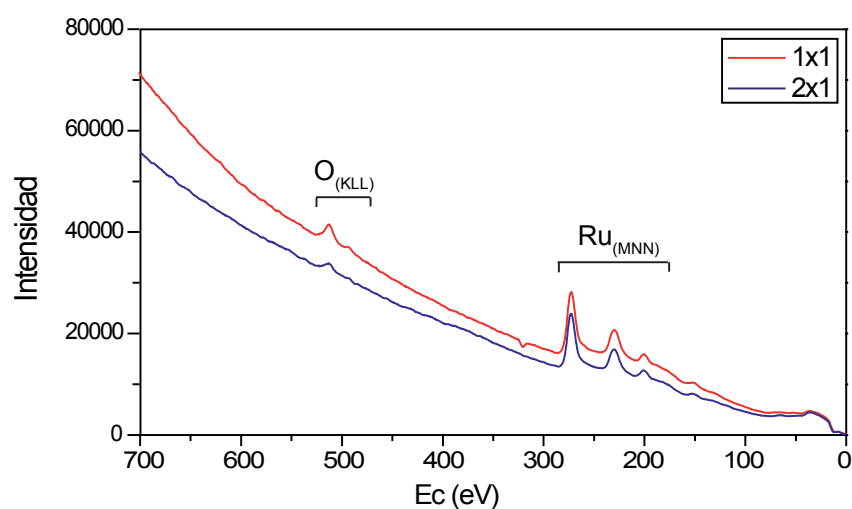


Figura 5.7: Espectros Auger correspondientes a recubrimientos de oxígeno de (2x1) y (1x1), que servirán para la posterior calibración de la cantidad de oxígeno incorporada.

carbono debida a la superposición del pico de éste con el primero del rutenio. Ambos valores son normalizados previamente a la intensidad de la señal de fondo, ya que ésta puede hacer variar los datos considerablemente.

Los resultados obtenidos se recogen en la fig. 5.8. Tal y como se puede observar, la relación entre ambas proporciones es igual a 2, lo cual confirma la precisión de este método.

CAPÍTULO 5. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO SOBRE SUPERFICIES MODIFICADAS DE RUTENIO

| Reconstrucción | O/Ru |
|----------------|-------|
| (2x1) | 0.133 |
| (1x1) | 0.267 |

Figura 5.8: Valores experimentales obtenidos mediante espectroscopia Auger para la relación oxígeno/rutenio en el caso de las dos reconstrucciones observadas. Estos valores reproducen la relación 2:1 correspondiente a los recubrimientos con una gran precisión.

Espectros IRAS

Como referencia para el análisis de los espectros de absorción de infrarrojo, se tienen espectros típicos correspondientes al CO y al CO₂.

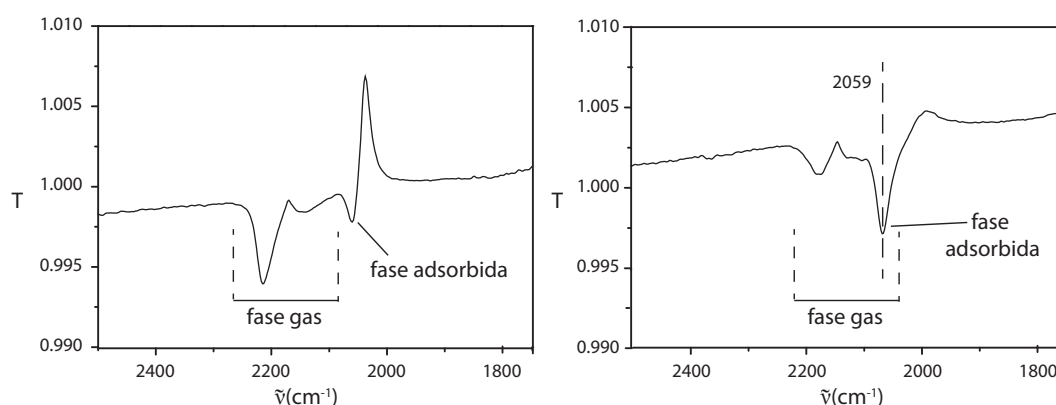


Figura 5.9: Representación del espectro de absorción de infrarrojo correspondiente al inicio de la reacción, cuando sólo hay CO, en el caso de la superficie plana (izquierda) y la superficie modificada (derecha).

Obtenemos el espectro en el que únicamente se tiene CO en el momento de introducir este gas en la campana, antes de dar comienzo la reacción. En el caso de este gas se distinguen los espectros obtenidos para la superficie plana y la superficie modificada, ya que, como se puede apreciar en la fig. 5.9, muestran algunas diferencias:

En primer lugar, el espectro tomado sobre la superficie plana muestra un pico menor de adsorción en 2070 cm^{-1} , mostrando junto a éste, a energías algo menores, un pico “negativo” (es decir, que muestra una transmitancia mayor que la del fondo). Esto se debe probablemente a que la superficie no esté completamente limpia y se parta de un estado con algo de CO en la superficie. El hecho de que este pico negativo sea mucho

5.2 Resultados experimentales

menos pronunciado en el caso de la superficie modificada, se debe a que el reciente bombardeo limpia la superficie de una forma más efectiva que el calentamiento.

Por otro lado, una diferencia no tan notable es la existencia de un doble pico de adsorción que se superpone con la banda de menor energía del espectro vibro-rotacional. Esto muestra la aparición de nuevas posiciones de adsorción que no existen en la superficie plana, probablemente situadas sobre los escalones y esquinas producidos. Así mismo, la relación de intensidad entre ambas bandas de energía es distinta para las dos superficies.

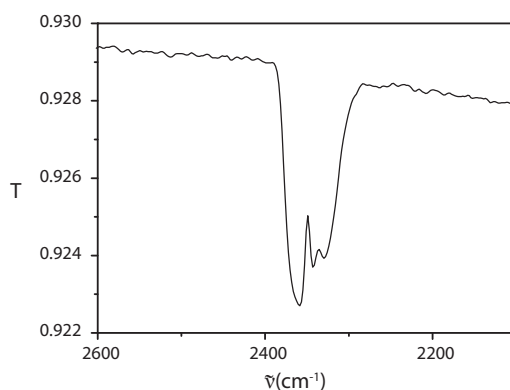


Figura 5.10: Representación del espectro de absorción de infrarrojo correspondiente al final de la reacción, en uno de los casos en que solamente queda CO_2 . Esta molécula no se adsorbe sobre el rutenio a temperatura ambiente, por lo que en el espectro sólo se tiene la banda correspondiente a la fase gaseosa.

Por otra parte, obtenemos el espectro del CO_2 al finalizar una de las reacciones en las que se observa la conversión completa. Tal y como se ve en la fig. 5.10, el espectro correspondiente a este gas no tiene pico asociado a ningún modo de superficie, ya que a temperatura ambiente el dióxido de carbono no se adsorbe sobre el rutenio. Es por esto que no se hayan diferencias entre un espectro obtenido sobre la superficie plana y uno sobre la superficie modificada.

Para la monitorización de la evolución de la reacción, tomamos como referencia la integral del espectro del CO_2 , realizando una normalización a la señal de fondo. El CO resulta mucho más complicado de monitorizar debido a la existencia de los varios picos de adsorción que se superponen con la región de integración de la fase gas.

Todos los espectros expuestos en este capítulo tienen una resolución de 4 cm^{-1} .

CAPÍTULO 5. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO SOBRE SUPERFICIES MODIFICADAS DE RUTENIO

5.2.6. Evolución de los espectros

En la fig. 5.11 y la fig. 5.12 se observa la evolución de los espectros de CO y CO₂ en dos casos distintos, que son el de la superficie modificada y condiciones oxidantes a T=180 °C (fig. 5.11) y el de la superficie plana y condiciones reductoras para la T=240 °C (fig. 5.12).

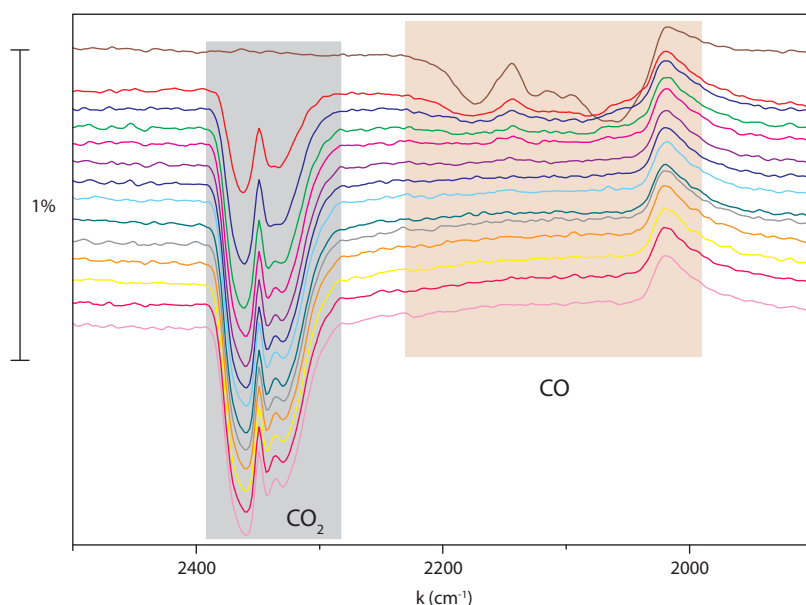


Figura 5.11: Serie de espectros de absorción de infrarrojo en los que se aprecia la evolución (de arriba a abajo) de los picos de CO y CO₂ conforme transcurre la reacción de oxidación a 180 °C, sobre la superficie modificada y en condiciones oxidantes. Se observa cómo crece la banda de CO₂ hasta saturar, mientras que la banda de CO disminuye y desaparece.

En ambos casos se trata de una reacción relativamente rápida, en la que la mayor parte del CO que interviene en ella se consume en los primeros pasos. Sin embargo, entre las dos series de espectros se aprecian varias diferencias significativas.

En primer lugar, debido a la proporción de gases existentes, tan sólo se consume el CO original en el caso de las condiciones oxidantes, mientras que en las condiciones reductoras se aprecia la reducción de la banda, pero sólo en una fracción del gas original (Si se consume todo el oxígeno, el CO consumido será una cuarta parte del que se tiene inicialmente). En general, no en todas las reacciones transcurridas en condiciones oxidantes se consume la totalidad del CO, ya que se puede llegar a una situación de

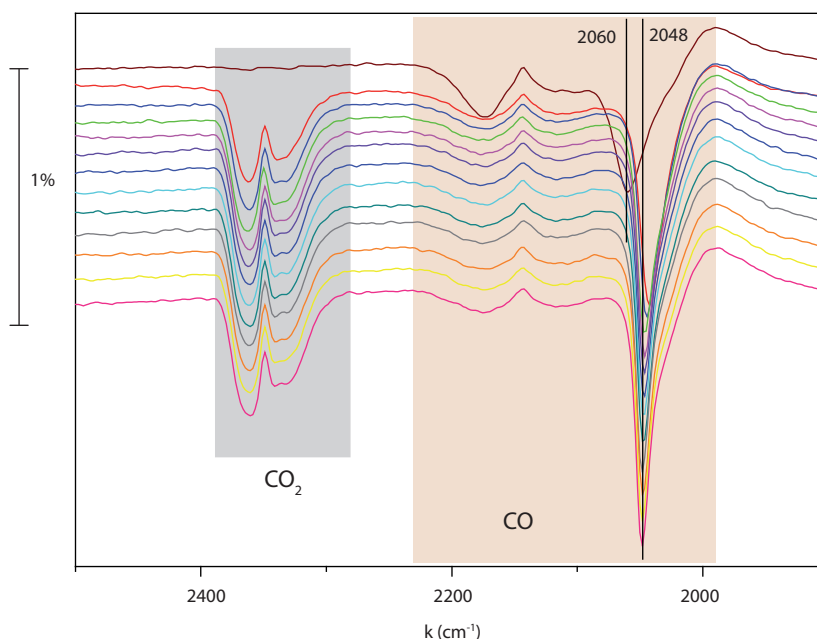


Figura 5.12: Serie de espectros de absorción de infrarrojo en los que se aprecia la evolución (de arriba a abajo) de los picos de CO y CO₂ conforme transcurre la reacción de oxidación a 240 °C, sobre la superficie modificada y en condiciones reductoras. Se observa que la reacción satura cuando aun queda abundante CO, y éste sigue adsorbido sobre la superficie, aunque a frecuencias algo más bajas que en el espectro original.

saturación, especialmente para temperaturas bajas; sin embargo, en estos casos, el CO remanente es una cantidad mucho menor que para las condiciones reductoras.

Otra diferencia notable entre las dos situaciones es, en parte como consecuencia de lo anterior, la desaparición del pico de adsorción del CO sobre el rutenio tan sólo en el caso de las condiciones oxidantes. Por un lado, esto es consecuencia de la menor abundancia y posterior desaparición del CO; sin embargo, este factor no parece ser el único motivo, ya que la desaparición de este pico, si bien no siempre es inmediata, se produce para una cantidad de CO aún suficientemente abundante (véase el caso del tercer espectro en la fig. 5.11). Esto es probablemente debido a que la abundancia de oxígeno en estas condiciones hace que éste pueda adsorberse sobre la superficie, desplazando al CO adsorbido previamente.

En el caso de las condiciones reductoras, en algunos casos se observa la disminución y posterior crecimiento del pico de adsorción del CO, lo cual se explicaría debido al desplazamiento de parte de las moléculas de CO, que luego es revertido cuando el

CAPÍTULO 5. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO SOBRE SUPERFICIES MODIFICADAS DE RUTENIO

oxígeno es consumido durante la reacción. En los casos en que la reacción es más rápida, la disminución del pico no se observa. Por otro lado, sí se puede apreciar siempre un desplazamiento a menores energías, lo cual se asocia con un recubrimiento menos compacto de la superficie, como también es de esperar al haber desaparecido parte de la fase gaseosa correspondiente.

En el caso particular de las condiciones estequiométricas, si bien el CO en estado gaseoso desaparece prácticamente por completo, el pico de CO adsorbido permanece a lo largo de la reacción.

En las siguientes secciones se observará la evolución del área del CO en todos los casos observados, contemplando cómo afecta cada uno de los parámetros observados a la tasa de conversión.

5.2.7. Comparación por superficies

En primer lugar, estudiamos la variación con respecto a la temperatura en cada una de las superficies y condiciones. Los datos obtenidos se pueden observar en la fig. 5.13.

Como se ve en las gráficas, la actividad catalítica aumenta con la temperatura en el caso de las condiciones oxidantes, mientras que en el caso de las condiciones reductoras el desarrollo de la reacción parece mucho menos dependiente de este parámetro. La superficie plana (condiciones oxidantes) es la que muestra una mayor sensibilidad a la temperatura, ya que en el caso en el que ésta es más baja la actividad es mucho menor que en los demás casos, siendo la cantidad de CO₂ obtenido en cada momento al menos un orden de magnitud inferior al de las otras temperaturas.

En el caso de la superficie modificada y condiciones oxidantes, el aumento de la actividad con la temperatura alcanza un máximo para $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$, disminuyendo la cantidad final de CO₂ al subir la temperatura a $240\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la superficie plana en cambio la tendencia creciente con la temperatura es constante.

5.2.8. Comparación por temperaturas

Hemos representado también la evolución de las distintas condiciones y superficies agrupándolas por temperaturas, lo cual se refleja en la fig. 5.14. De esta manera se tiene la comparación de la actividad según la superficie y las condiciones de la reacción para cada temperatura dada.

5.2 Resultados experimentales

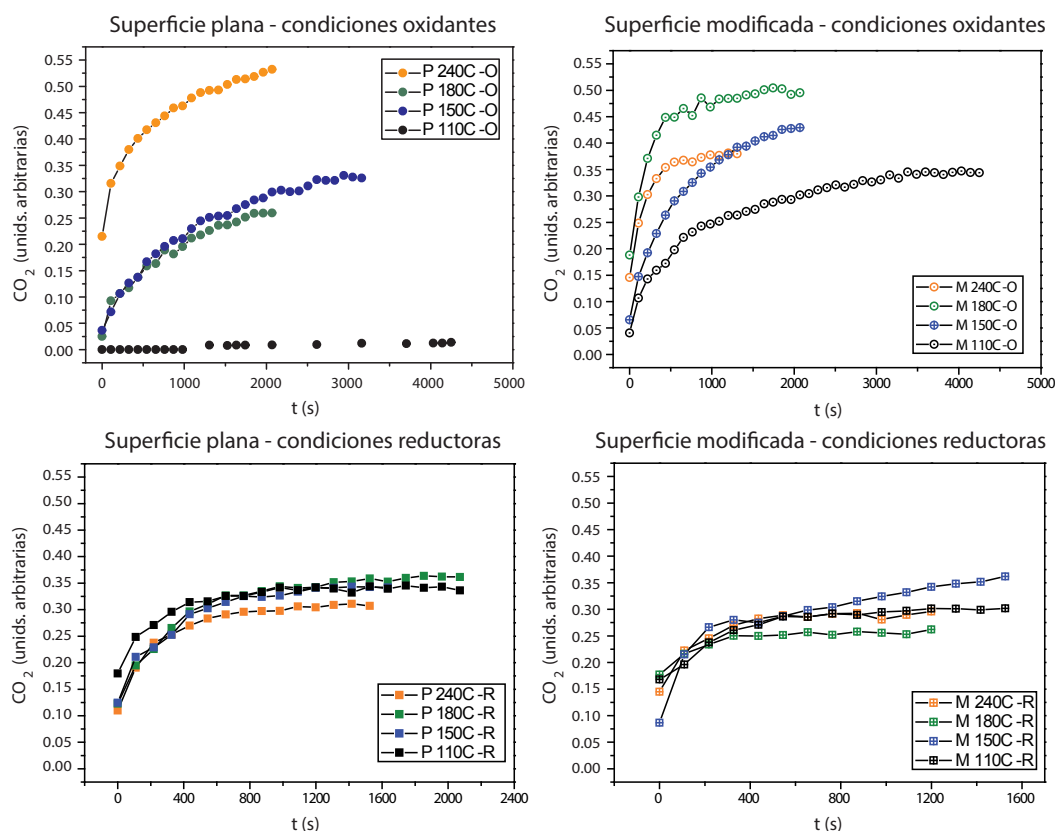


Figura 5.13: Comparación de la actividad catalítica según la temperatura para cada una de las condiciones y superficies. Las condiciones oxidantes (gráficas superiores) muestran ser mucho más sensibles a los otros parámetros (temperatura y estado de la superficie) que las condiciones reductoras (gráficas inferiores).

Como se puede observar, el nivel menor de actividad para una misma temperatura se da en el caso de la superficie plana y las condiciones oxidantes en la mayoría de los casos. Tan sólo es distinta esta tendencia en el caso de mayor temperatura. Para las condiciones reductoras, la diferencia entre ambas superficies es siempre menor que para las condiciones oxidantes. Se deduce por tanto que en estas condiciones la actividad catalítica es también menos dependiente de la modificación de la superficie.

En el caso concreto de la temperatura $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, hemos realizado también el mismo experimento en condiciones estequiométricas, con el fin de observar un comportamiento intermedio entre los extremos que estamos estudiando. En la fig. 5.15 se incluyen los datos obtenidos para estas condiciones, en comparación con las ya contempladas reduc-

CAPÍTULO 5. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO SOBRE SUPERFICIES MODIFICADAS DE RUTENIO

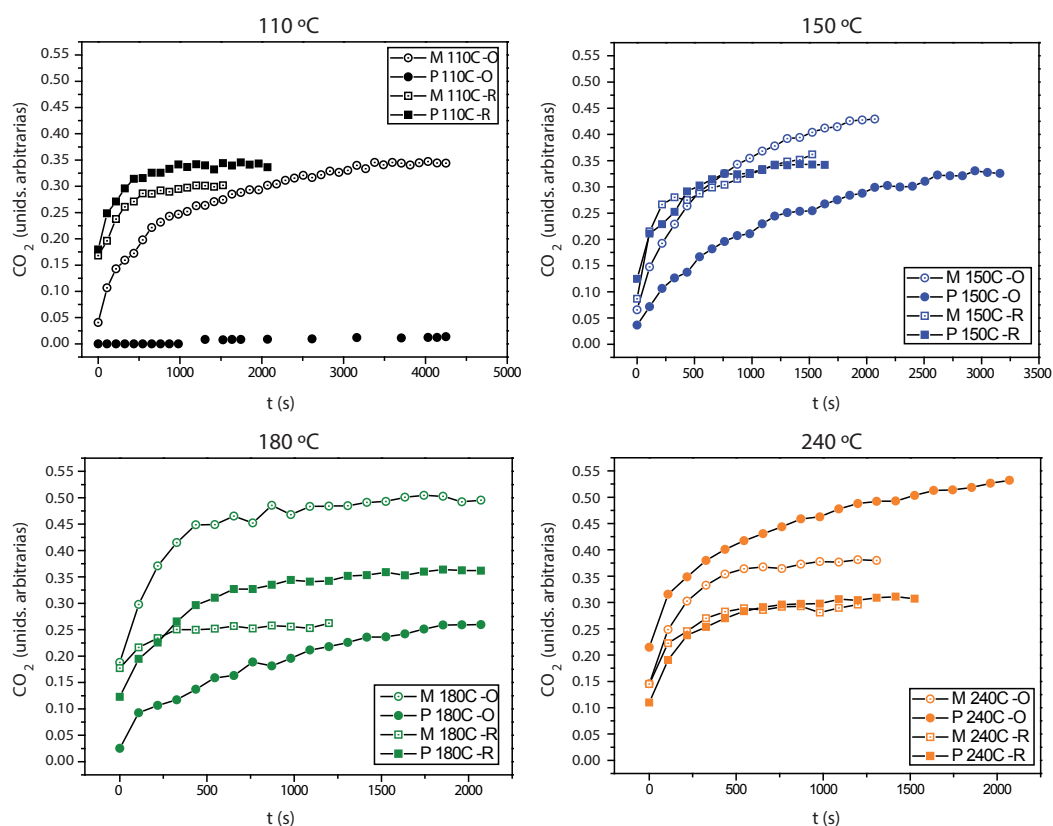


Figura 5.14: Comparación de la actividad catalítica según las condiciones y la superficie para cada una de las temperaturas. En condiciones oxidantes, la superficie defectuosa presenta una mayor actividad; la comparación con las condiciones reductoras depende de cada temperatura.

toras y oxidantes. Se puede observar que en este caso la tasa de conversión es mayor que en el resto, alcanzándose muy rápidamente un estado cercano a la saturación. Ambas curvas de evolución se encuentran muy próximas, si bien la de la superficie modificada se encuentra algo por encima de la correspondiente a la superficie plana.

5.2.9. Estructura superficial

Hemos observado el patrón de difracción de la superficie después de cada reacción. Todos los diagramas obtenidos se corresponden con la celda unidad de la superficie, si bien su definición e intensidad varía según las condiciones de la reacción.

La fig. 5.16 muestra el diagrama obtenido para uno de los casos en los que la

5.2 Resultados experimentales

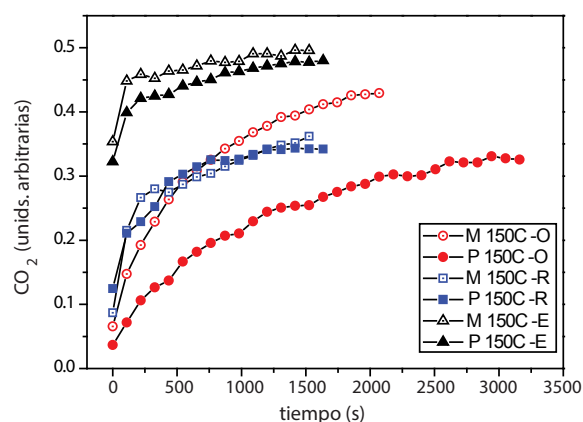


Figura 5.15: Comparación de la actividad catalítica para la temperatura de 150 °C según la superficie y en condiciones estequiométricas, reductoras y oxidantes. Las condiciones estequiométricas, que sólo se han medido en esta temperatura, son las que presentan una mayor actividad.

intensidad es mayor. En los casos de intensidad débil los puntos apenas son perceptibles.

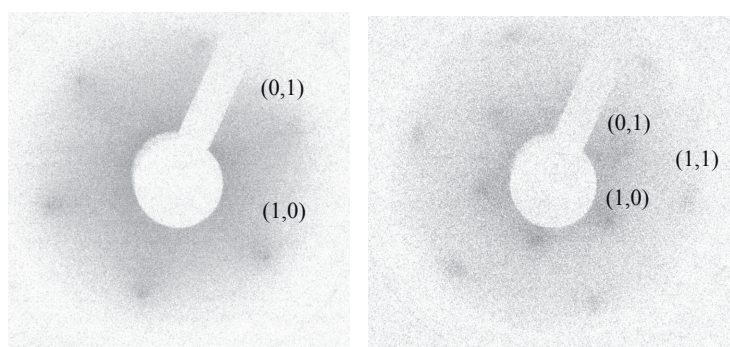


Figura 5.16: Diagrama de refracción correspondiente a la reconstrucción (1x1) remanente tras la reacción, observada a 65 eV (izquierda) y a 156 eV (derecha). Como se puede apreciar, los puntos que lo componen son ténues y poco definidos.

En general, se observa que en la superficie modificada los puntos son difusos, como los mostrados en la imagen, mientras que en la superficie plana son más similares a los de la celda unidad original, si bien no llegan a ser igual de definidos.

Las condiciones reductoras dan lugar a un diagrama de difracción más intenso que las condiciones oxidantes. De la misma forma, conforme aumenta la temperatura de la reacción, el diagrama es menos intenso y el fondo muestra una mayor intensidad. La

CAPÍTULO 5. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO SOBRE SUPERFICIES MODIFICADAS DE RUTENIO

atenuación en estos casos, dado que se produce en relación prácticamente directa con la cantidad de oxígeno, se debe probablemente a que el oxígeno en la superficie está poco ordenado y por tanto tiende a aumentar el fondo difuso y desdibujar los puntos del diagrama.

5.2.10. Composición química final

Hemos realizado espectros Auger después de cada una de las reacciones transcurridas en condiciones oxidantes. Se considera que no tiene sentido realizar este mismo estudio sobre las condiciones reductoras, ya que el oxígeno es consumido en la reacción y por tanto el oxígeno atómico que se halla en la superficie se corresponderá con las moléculas de CO.

Los espectros obtenidos se encuentran en el rango de relación de áreas comprendido entre los dos expuestos en la fig. 5.17, en los cuales se representan los casos extremos de recubrimiento. En el primer caso, obtenido a $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$ y sobre la superficie plana, el pico de oxígeno es bastante menor, mientras que en el segundo caso, obtenido a $T=240\text{ }^{\circ}\text{C}$ y sobre la superficie defectuosa, este pico es mayor que cualquiera de los correspondientes al rutenio.

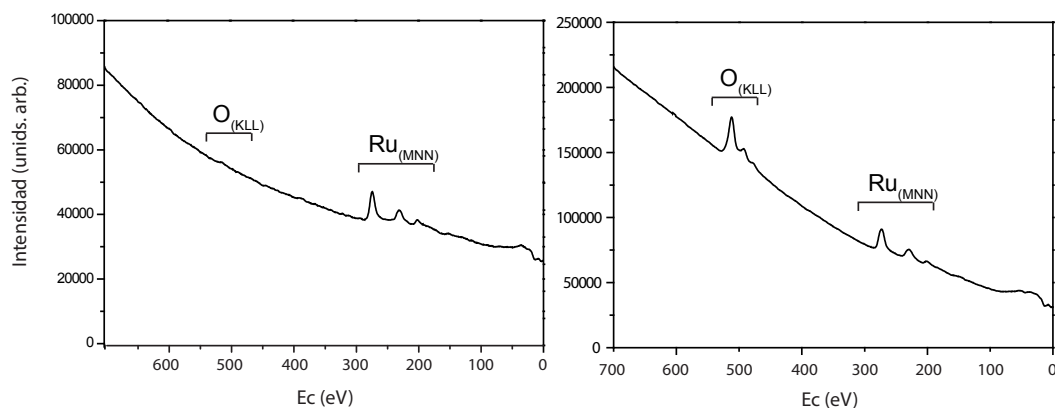


Figura 5.17: Espectros Auger de los casos más representativos tras terminar la reacción, en los que se muestran un caso de baja incorporación de oxígeno (izquierda) y un caso de alta incorporación (derecha).

En la tabla de la fig. 5.18 se representan los valores numéricos obtenidos para la relación de O/Ru tras cada uno de los experimentos realizados en condiciones oxidantes.

5.2 Resultados experimentales

También se representa el valor con respecto al obtenido como referencia, considerando la reconstrucción (1x1) como una monocapa equivalente.

| Temperatura | Superficie plana | Superficie modificada |
|-------------|---------------------|-----------------------|
| 110 °C | 0.259 (0.97 MCE) | 0.374 (1.4 MCE) |
| 150 °C | 0.291 (1.1 MCE) | 0.453 (1.7 MCE) |
| 180 °C | 0.382 (1.4 MCE) | 0.603 (2.3 MCE) |
| 240 °C | 1.28 (4.8 MCE) | 1.33 (5.0 MCE) |

Figura 5.18: Tabla en la que se representan los valores para la relación oxígeno/rutenio a partir de los espectros Auger obtenidos tras cada una de las reacciones en condiciones oxidantes. Estos valores aumentan con la temperatura y son en todos los casos superiores en la superficie modificada.

Para las condiciones reductoras hemos realizado el cálculo sólo para el caso de la superficie modificada y mayor temperatura, obteniendo un valor para la relación O/Ru de 0.134(0.5 MCE). Es de suponer que el oxígeno pertenece al monóxido de carbono sobrante; sin embargo, realizamos el cálculo suponiendo que es oxígeno atómico para obtener una cota superior del grado de oxidación, comprobando que éste se encuentra muy por debajo del considerado necesario para formar un óxido o preóxido.

Los resultados en el caso de las condiciones estequiométricas se representan en la fig. 5.19. Como se puede observar, en estas condiciones el oxígeno depositado sobre la superficie es cercano a una monocapa, siendo menor el recubrimiento en el caso de la superficie plana, al igual que se había apreciado en las condiciones oxidantes.

| T | Sup. plana | Sup. modif. |
|-------|--------------------|------------------|
| 150°C | 0.225 (0.8 MCE) | 0.240 (1 MCE) |

Figura 5.19: Valores obtenidos para la relación oxígeno/rutenio a partir de los espectros Auger obtenidos tras las reacciones transcurridas bajo condiciones estequiométricas.

5.3. Discusión de resultados

A lo largo de este capítulo hemos obtenido resultados que demuestran que tanto el estado de la superficie del rutenio antes de comenzar la reacción, como las condiciones a las que se somete a lo largo de ésta, así como la temperatura, son variables muy importantes al considerar la actividad catalítica de esta superficie frente a la reacción de oxidación del monóxido de carbono.

En el caso de las condiciones oxidantes, hemos podido observar que el contenido de oxígeno después de la reacción es algo mayor en la superficie modificada que en la superficie plana. En ambos casos el nivel de incorporación de oxígeno aumenta con la temperatura, alcanzando un valor equivalente a 5 veces el de una monocapa para la temperatura más alta. Esto supone por tanto que se forma una fase oxidada que puede ser el preóxido mencionado en la literatura, siendo la superficie modificada la más eficiente para la formación de éste, tal y como se había previsto [35]. El hecho de seguir viendo un diagrama de difracción hexagonal en el LEED, aunque éste sea difuso, hace descartar la hipótesis de que se haya formado RuO_2 cristalino y ordenado. Es probable sin embargo que la estequiometría local sea similar a la del RuO_2 , ya que, según Gao *et al.* [34], a partir de un recubrimiento de 4 monocapas se puede formar dicho óxido.

En cuanto a las condiciones reductoras, el oxígeno que se observa como producto final es probablemente parte del CO remanente, hecho que concuerda con el bajo valor obtenido para el caso de la mayor temperatura en la superficie modificada.

Para las condiciones estequiométricas, el recubrimiento final es igual a una monocapa equivalente en el caso de la superficie modificada y algo inferior a este valor en el caso de la superficie plana. En ambos casos aparece el pico de adsorción de CO en superficie al final de la reacción, de lo que se deduce que al menos parte del oxígeno detectado pertenece a estas moléculas, siendo por tanto el recubrimiento de oxígeno atómico menor que una monocapa en cualquiera de las dos superficies.

Cabe recordar que hemos obtenido todos los datos sobre el recubrimiento después de la reacción, una vez transcurrida ésta y tras haber hecho descender la temperatura y evacuado los gases presentes en la atmósfera. Es por esto que en todo momento nos referimos al estado de la superficie tras la reacción, y no durante su transcurso. Sin embargo, cabe esperar que ambos estados guarden una relación directa, lo cual nos

permite elaborar hipótesis sobre los mecanismos que median en la actividad catalítica superficial.

En cuanto a la evolución de la reacción, se observa que, en las condiciones oxidantes, ésta es mayor cuanto mayor es la temperatura, si bien en el caso de la superficie modificada existe un máximo para la temperatura de 180 °C, siendo la actividad catalítica menor para la temperatura superior. Esta tendencia se diferencia de la de incorporación del oxígeno, que es creciente en todo momento. Las condiciones reductoras apenas son sensibles a la temperatura, mostrando sólo pequeñas variaciones entre los distintos casos.

En el caso de las condiciones oxidantes, la superficie modificada muestra una mayor eficiencia, posiblemente ligada a la incorporación de oxígeno y a la existencia de defectos que actúan como sitios preferenciales para la disociación de las moléculas. Sin embargo, en el caso de las condiciones reductoras, no hay una clara distinción en la eficiencia de ambas superficies, encontrándose la evolución de éstas más cerca de la correspondiente a la superficie plana o la modificada en condiciones oxidantes según la temperatura. Por último, las condiciones estequiométricas presentan la eficiencia más alta a la temperatura en la que hemos medido su actividad, sin que en este caso la capa superficial del material haya formado ningún tipo de óxido o preóxido.

Debido a estos últimos factores, queda demostrado que, si bien la incorporación de oxígeno y formación de un preóxido puede ser favorable para la reacción bajo ciertas condiciones (exceso de oxígeno), ésta no es necesaria para que la actividad catalítica sea efectiva, pudiéndose alcanzar un rendimiento óptimo en condiciones en las cuales hay defecto de oxígeno o son las estequiométricas, y donde el catalizador es puramente la superficie de rutenio sin oxidar.

Para examinar los resultados en relación con la bibliografía, debemos considerar en primer lugar en qué régimen nos encontramos. Tal y como era nuestro interés, hemos permanecido en un rango de presiones algo inferior a los milibares, pudiendo así abordar el problema desde condiciones más cercanas a las de trabajo que a las de estudio en UHV, pero permaneciendo en el intervalo más desconocido que es el *gap* de presiones.

De todos los experimentos realizados, la actividad se ha mantenido, si bien con las diferencias ya descritas, en el mismo orden de magnitud en prácticamente todos los casos. Tan sólo al emplear la temperatura más baja y la superficie plana en condiciones oxidantes, se ha medido una actividad catalítica en la que la conversión se encontraba

CAPÍTULO 5. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO SOBRE SUPERFICIES MODIFICADAS DE RUTENIO

entre uno y dos órdenes de magnitud por debajo del resto de los casos. Esta situación se puede considerar la más parecida a la descrita por la literatura para el rutenio en UHV, en la que la actividad catalítica es prácticamente nula comparada con otros materiales [79, 82].

En el resto de los casos, en los que la actividad catalítica es manifiestamente superior, podemos considerar que nos hallamos mucho más cerca del caso de altas presiones, en las que la actividad catalítica del rutenio es especialmente alta.

Es digno de mención el hecho de que esta transición, si bien no describe ni mucho menos todo el trayecto entre las dos situaciones extremas, no es paulatina, sino más bien abrupta, ya que recorre más de un orden de magnitud con tan sólo un ligero cambio en las condiciones.

De las temperaturas a las que hemos trabajado, es conveniente distinguir aquella en la que, según la literatura, se forma el óxido de rutenio ($T \geq 220^\circ$) [34], de aquellas que se encuentran por debajo de este umbral. Deberíamos por tanto esperar encontrar un comportamiento distinto en la superficie para la temperatura de 240°C que para el resto de temperaturas, situadas por debajo de 220°C . Esto ocurrirá sólo en las condiciones oxidantes, ya que en las condiciones reductoras no será posible la formación del óxido.

Efectivamente, es en esta temperatura en la que se tiene, según las medidas de AES, un recubrimiento mayor que el necesario para la formación del óxido, siendo éste mayor del doble que el medido en el resto de los casos. Además, el receso en la actividad catalítica en el caso de la superficie modificada al aumentar la temperatura supone un cambio en el comportamiento, mientras que la superficie plana muestra, al contrario que en el resto de temperaturas, la mayor actividad con respecto a las demás superficies y condiciones. Es por tanto el único caso en el que la actividad catalítica no va directamente ligada a la incorporación de oxígeno. Es posible que al encontrarnos en lo que podemos considerar otro material, el papel que juegan los defectos en la actividad catalítica cambie, pasando de ser centros preferenciales para la adsorción y disociación del O_2 a presentar un menor tiempo de residencia, siendo así el motivo por el que la eficiencia de la reacción disminuye. Este hecho es coherente con el observado por Gao *et al.* [34].

En cuanto a las temperaturas inferiores a la de formación del óxido, la relación entre la incorporación de oxígeno y la actividad catalítica parece ser directa. Esto puede ser debido a que, a pesar de que el recubrimiento de oxígeno (1×1) que se forma sobre

la superficie tiende a pasivarla, el efecto de la presencia de oxígeno no es el mismo cuando las condiciones (temperatura y estado de la superficie) son tales que propician la formación del subóxido, sobre el cual la reacción transcurre con mayor eficiencia.

La eficiencia de la reacción no responde de esta misma forma a estos parámetros en el caso de las condiciones reductoras. Esto puede suponer que en ausencia (o defecto) de oxígeno que pasive la superficie, la evolución de la reacción no depende drásticamente del tiempo de residencia de las especies sobre ella, lo cual la hace también menos dependiente de la temperatura y del estado de la superficie.

A partir de este conjunto de resultados, nuestra conclusión es que la reacción se ve entorpecida cuando el exceso de oxígeno hace que la superficie quede recubierta y pasivada, pudiendo esta situación ser evitada tanto mediante condiciones de defecto de oxígeno como mediante la propiciación de la formación del óxido transitorio.

5.4. Conclusiones

En este capítulo hemos estudiado la actividad catalítica de la superficie del rutenio en la reacción de oxidación del monóxido de carbono. Cabe destacar que se trata de un sistema complejo, al que pueden afectar numerosas variables.

El comportamiento de la superficie de rutenio es manifiestamente distinto según se trabaje en condiciones oxidantes o reductoras. Éstas son probablemente el parámetro más básico a la hora de abordar la actividad catalítica de la superficie, siendo además el parámetro que con más frecuencia vendrá impuesto al aplicar estas reacciones en distintos campos.

En el caso de las condiciones oxidantes, encontramos que hay una mayor dependencia con respecto al tipo de superficie y temperatura, mientras que en el caso de las condiciones reductoras hay una menor sensibilidad a las variaciones en estos parámetros.

Respecto a la modificación de la superficie, para las condiciones oxidantes la superficie modificada muestra una mayor eficiencia que la superficie plana en las temperaturas inferiores a la de formación del RuO_2 , a la vez que una mayor incorporación de oxígeno en todos los casos. Por otro lado, la mayor eficiencia de las condiciones oxidantes o reductoras depende de la temperatura a la que se trabaje.

CAPÍTULO 5. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO SOBRE SUPERFICIES MODIFICADAS DE RUTENIO

En cuanto al estado químico de la superficie, se demuestra que no es necesaria la formación de óxido en la superficie para la optimización de la actividad catalítica. Si bien es cierto que para las condiciones oxidantes la eficiencia de la reacción guarda una relación directa con el oxígeno incorporado, éste no es el caso para las condiciones reductoras.

Es por esto que deducimos que la mayor actividad catalítica se consigue eliminando el oxígeno que recubre la superficie en forma de monocapa, ya sea haciendo que todo el oxígeno forme parte de la reacción (condiciones estequiométricas o defecto de oxígeno), o haciendo que se forme una capa superficial de subóxido, aumentando moderadamente la temperatura.

El aumento de la temperatura por encima de los 220 °C hace que este subóxido adquiera propiedades catalíticas distintas, probablemente asociadas al hecho de tener una estequiometría similar a la del RuO_2 , ya que ésta es la temperatura a partir de la cuál éste es estable. Esto hace que la actividad catalítica entre en un régimen distinto, en el cual las dependencias con los distintos parámetros ya no son las mismas.

Capítulo 6

Conclusiones

A lo largo de este trabajo, hemos demostrado de diversas formas que la modificación de una superficie mediante el bombardeo iónico puede cambiar las propiedades de un óxido en muy distintos niveles. A continuación exponemos los resultados más relevantes obtenidos.

6.0.1. Modificación estructural del dióxido de titanio

Como primera conclusión de este trabajo, hemos demostrado que la superficie de un material puede sufrir una modificación estructural completa incluso bajo un bombardeo iónico de una energía del orden de los keV.

A este respecto, los puntos más importantes son los siguientes:

- La capa modificada es monocristalina y presenta la estructura propia de uno de los subóxidos del material original, el TiO. Los parámetros de red de ambos materiales presentan un alto grado de acoplamiento, pudiendo considerarse por tanto la zona modificada como una capa pseudomórfica.
- La capa modificada adapta el parámetro de red en la dirección en la que es peor el acoplamiento posiblemente mediante una alta densidad de dislocaciones, que dan lugar a la inclinación de los planos atómicos alrededor de la dirección [100] del material original.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

- El grosor de la capa es constante a lo largo de varias micras y la interfase es regular.
- La estequiometría indica la presencia de cationes, ya que la relación Ti/O es superior a la del subóxido correspondiente a la estructura generada.
- La difusión juega un papel importante en la creación de la nueva capa, ya que el grosor de ésta es mayor que la profundidad a la que se deposita el daño directo producido por el bombardeo.
- La transformación de TiO_2 a TiO se empieza a producir tras unos minutos de bombardeo. Este proceso es reversible si se bombardea la superficie resultante a alta temperatura. Un calentamiento hasta $300\text{ }^\circ\text{C}$ o un bombardeo a temperatura ambiente no logran esta transformación inversa ni ningún otro cambio en la estructura del material.

Queda demostrado que la superficie de los óxidos que han sido modificadas mediante bombardeo iónico de baja energía no siempre se puede describir como una región reducida y defectuosa del óxido inicial, sino que puede dar lugar a una lámina delgada monocristalina de un nuevo óxido. Esto supone un avance considerable en cuanto a las posibilidades que ofrece el bombardeo iónico como método de modificación de la superficie de los materiales y de creación de interfases.

6.0.2. Interacción de la superficie modificada del dióxido de titanio con el agua

En cuanto a la interacción con el agua, hemos probado hasta qué punto puede influir un cambio realizado a nivel atómico sobre una superficie en una propiedad de visualización tan macroscópica como es la hidrofiliidad.

- La superficie modificada mediante altas dosis de bombardeo presenta una mayor hidrofobicidad.
- La obtención del ángulo de equilibrio se ha realizado a partir de los ángulos de avance y retroceso tanto en procesos cuasi-estáticos como en procesos dinámicos. En todos los casos el ángulo es mayor para la superficie bombardeada.

-
- Si se observa la condensación de la humedad ambiental, se aprecia un mayor número de centros de nucleación iniciales en la superficie plana, que luego coalescen en gotas mayores, quedando ángulos más altos y mayor número de gotas en la superficie bombardeada a exposiciones altas.
 - Entre los posibles factores a través de los que la hidrofiliidad se puede ver afectada por el bombardeo, como son la morfología y la composición química, la estructura parece ser el predominante.
 - La contaminación atmosférica juega un papel muy importante en la hidrofiliidad, de forma que ésta no puede ser medida adecuadamente sobre una superficie tras una exposición prolongada a la atmósfera.

Estos resultados confirman la importancia que presenta la modificación estructural de la superficie del material sobre las propiedades de éste.

6.0.3. Oxidación catalítica de CO sobre superficies modificadas de rutenio

Por último, refiriéndonos a la actividad catalítica de la superficie de rutenio, hemos demostrado también en este caso la influencia que tiene el bombardeo sobre esta propiedad en una superficie, así como sobre la formación de un óxido superficial en condiciones de reacción.

- Hay una gran diferencia en la actividad catalítica entre las condiciones oxidantes y reductoras. Las condiciones reductoras son muy poco sensibles al resto de parámetros, mientras que las oxidantes presentan gran variación. La mayor eficiencia de unas u otras depende de la temperatura y el estado de la superficie.
- El aumento de temperatura para las condiciones oxidantes y un mismo estado de la superficie hace que la actividad catalítica de la superficie del rutenio sea más efectiva, siempre y cuando la temperatura sea inferior a la de formación del RuO_2 ($T \leq 220^\circ\text{C}$).
- En condiciones oxidantes y a temperaturas por debajo de la de formación del RuO_2 , la modificación de la superficie hace que la reacción sea más eficiente que sobre la superficie plana para una misma temperatura.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

- La optimización de la actividad catalítica de la superficie del rutenio no requiere necesariamente la formación de RuO_2 . Sin embargo, en condiciones oxidantes la mayor incorporación de oxígeno en el rutenio durante la reacción está relacionada con una mayor eficiencia de ésta.
- Para una temperatura superior a 220 °C y condiciones oxidantes la superficie pasa a comportarse de manera distinta, posiblemente debido a la cercanía a la estequiometría del RuO_2 . En este caso, la influencia de los parámetros estudiados pasa a presentar un régimen distinto, siendo la actividad catalítica mayor para la superficie no defectuosa.

Estos resultados aportan una nueva visión a la polémica sobre la actividad catalítica del rutenio y óxido de rutenio, introduciendo como elemento importante la existencia previa de una alta densidad de defectos y ayudando así a reducir tanto el *material gap* como el *pressure gap*.

Bibliografía

- [1] C. Noguera *Physics and Chemistry at oxide surfaces*. Cambridge (2005).
- [2] V. E. Henrich y P. A. Cox *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge (2000).
- [3] G. A. Somorjai *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. Wiley (1994).
- [4] S. Pennycook, H. Zhou, M. Chisholm, A. Borisevich, M. Varela, J. Gazquez, T. Pennycook y J. Narayan «Misfit accommodation in oxide thin film heterostructures», *Acta Materialia* **61**, 2725 -2733 (2013).
- [5] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. Muñoz y M. Baró «Exchange bias in nanostructures», *Physics Reports* **422**, 65-117 (2005).
- [6] J. J. Yang y R. S. Williams «Memristive Devices in Computing System: Promises and Challenges», *J. Emerg. Technol. Comput. Syst.* **9**, 11:1-11:20 (2013).
- [7] K. Nagashima, T. Yanagida, M. Kanai, K. Oka, A. Klamchuen, S. Rahong, G. Meng, M. Horprathum, B. Xu, F. Zhuge, Y. He y T. Kawai «Switching Properties of Titanium Dioxide Nanowire Memristor», *Japanese Journal of Applied Physics* **51**, 11PE09 (2012).
- [8] K. Szot, M. Rogala, W. Speier, Z. Klusek, A. Besmehn y R. Waser «TiO₂ — a prototypical memristive material», *Nanotechnology* **22**, 254001 (2011).
- [9] U. Valbusa, C. Boragno y F. B. de Mongeot «Nanostructuring surfaces by ion sputtering», *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 8153 (2002).
- [10] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdtd, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt y H. L. Hartnagel «Formation of Ordered Nanoscale Semiconductor Dots by Ion Sputtering», *Science* **285**, 1551-1553 (1999).
- [11] R. Behrisch *Sputtering by Particle Bombardment I*. Springer (1981).
- [12] R. Behrisch *Sputtering by Particle Bombardment II*. Springer (1983).

BIBLIOGRAFÍA

- [13] O. R. de la Fuente, M. A. González-Barrio, V. Navarro, B. M. Pabón, I. Palacio y A. Mascaraque «Surface defects and their influence on surface properties», *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 484008 (2013).
- [14] T. Luttrell y M. Batzill «Nanoripple formation on TiO₂(110) by low-energy grazing incidence ion sputtering», *Phys. Rev. B* **82**, 035408 (2010).
- [15] U. Diebold «The surface science of titanium dioxide», *Surface Science Reports* **48**, 53 -229 (2003).
- [16] S. Keun Kim, B. Joon Choi, K. Jean Yoon, Y. Woo Yoo y C. Seong Hwang «Control of conducting filaments in TiO₂ films by a thin interfacial conducting oxide layer at the cathode», *Applied Physics Letters* **102** (, 2013).
- [17] K. Fröhlich «TiO₂-based structures for nanoscale memory applications», *Materials Science in Semiconductor Processing* **16**, 1186 -1195 (2013) Advanced Oxides for Electronics.
- [18] M. Rogala, Z. Klusek, C. Rodenbucher, R. Waser y K. Szot «Quasi-two-dimensional conducting layer on TiO₂ (110) introduced by sputtering as a template for resistive switching», *Applied Physics Letters* **102** (, 2013).
- [19] D. Kan, T. Terashima, R. Kanda, A. Masuno, K. Tanaka, S. Chu, H. Kan, A. Ishizumi e Y. S. . M. T. Y. Kanemitsu «Blue-light emission at room temperature from Ar⁺-irradiated SrTiO₃», *Nature Materials* **4**, 816-819 (2005).
- [20] F. Y. Bruno, J. Tornos, M. Gutierrez del Olmo, G. Sanchez Santolino, N. M. Nemes, M. Garcia-Hernandez, B. Mendez, J. Piqueras, G. Antorrena, L. Morellón, J. M. De Teresa, M. Clement, E. Iborra, C. Leon y J. Santamaria «Anisotropic magnetotransport in SrTiO₃ surface electron gases generated by Ar⁺ irradiation», *Phys. Rev. B* **83**, 245120 (2011).
- [21] G. Sánchez-Santolino, J. Tornos, F. Bruno, F. Cuellar, C. Leon, J. Santamaría, S. Pennycook y M. Varela «Characterization of surface metallic states in SrTiO₃ by means of aberration corrected electron microscopy», *Ultramicroscopy* **127**, 109 -113 (2013) Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science.
- [22] M. A. Henderson «The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited», *Surface Science Reports* **46**, 1 -308 (2002).
- [23] A. Verdager, G. Sacha, H. Bluhm y M. Salmeron «Molecular Structure of Water at Interfaces: Wetting at the Nanometer Scale», *Chemical Reviews* **106**, 1478-1510 (2006).

- [24] M. Salmeron «Physics and chemistry of material surfaces under ambient conditions of gases and liquids: What's new?», *MRS Bulletin* **38**, 650-657 (2013).
- [25] M. Salmeron, H. Bluhm, M. Tatarkhanov, G. Ketteler, T. K. Shimizu, A. Mugarza, X. Deng, T. Herranz, S. Yamamoto y A. Nilsson «Water growth on metals and oxides: binding, dissociation and role of hydroxyl groups», *Faraday Discuss.* **141**, 221-229 (2009).
- [26] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi y T. Watanabe «Light-induced amphiphilic surface», *Nature* **388**, 431-432 (1997).
- [27] B. C. H. Steele y A. Heinzl «Materials for fuel-cell technologies», *Nature* **414**, 345-352 (2001).
- [28] P. G. Corradini, E. Antolini y J. Perez «Structural and electrochemical characterization of carbon supported Pt-Pr catalysts for direct ethanol fuel cells prepared using a modified formic acid method in a CO atmosphere», *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 11730-11739 (2013).
- [29] A. G. Oblad, y A. Farkas «Surface Chemistry and Contact Catalysis», *Annual Review of Physical Chemistry* **9**, 265-265 (1958).
- [30] H. S. Taylor «A Theory of the Catalytic Surface», *Proceedings of the Royal Society of London A. Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **108**, 105-111 (1925).
- [31] G. Rupprechter y C. Weilach «Spectroscopic studies of surface-gas interactions and catalyst restructuring at ambient pressure: mind the gap!», *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 184019 (2008).
- [32] «Bridging the structure gap: Chemistry of nanostructured surfaces at well-defined defects», *Surface Science Reports* **63**, 101 -168 (2008).
- [33] H. Over, O. Balmes y E. Lundgren «Direct comparison of the reactivity of the non-oxidic phase of Ru(0001) and the RuO₂ phase in the {CO} oxidation reaction», *Surface Science* **603**, 298-303 (2009).
- [34] F. Gao y D. W. Goodman «CO oxidation over ruthenium: identification of the catalytically active phases at near-atmospheric pressures», *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 6688-6697 (2012).

BIBLIOGRAFÍA

- [35] R. Blume, H. Niehus, H. Conrad, A. Böttcher, L. Aballe, L. Gregoratti, A. Barinov y M. Kiskinova «Identification of Subsurface Oxygen Species Created during Oxidation of Ru(0001)», *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 14052-14058 (2005).
- [36] D. Goodman, C. Peden y M. Chen «CO oxidation on ruthenium: The nature of the active catalytic surface», *Surface Science* **601**, L124 -L126 (2007).
- [37] T. Zubkov, G. M. Jr., J. Y. Jr., O. Köhlert, M. Lisowski, R. Schillinger, D. Fick y H. Jänsch «The effect of atomic steps on adsorption and desorption of {CO} on Ru(1 0 9)», *Surface Science* **526**, 57 -71 (2003).
- [38] Z. Sljivancanin y B. Hammer «CO oxidation on fully oxygen covered Ru(0001): Role of step edges», *Phys. Rev. B* **81**, 121413 (2010).
- [39] H. Over y M. Muhler «Catalytic CO oxidation over ruthenium—bridging the pressure gap», *Progress in Surface Science* **72**, 3-17 (2003).
- [40] H. Kim, K. M. Kosuda, R. P. Van Duyne y P. C. Stair «Resonance Raman and surface- and tip-enhanced Raman spectroscopy methods to study solid catalysts and heterogeneous catalytic reactions», *Chem. Soc. Rev.* **39**, 4820-4844 (2010).
- [41] A. Marmur «Soft contact: measurement and interpretation of contact angles», *Soft Matter* **2**, 12-17 (2006).
- [42] R. Shimizu, K. Iwaya, T. Ohsawa, T. Hasegawa, T. Hashizume y T. Hitosugi «Simplified method to prepare atomically-ordered TiO₂(110)-(1x1) surfaces with steps and terraces», *Applied Surface Science* **257**, 4867 -4869 (2011).
- [43] H. Gross y S. Oh «Efficient resistive memory effect on SrTiO₃ by ionic-bombardment», *Applied Physics Letters* **99** (, 2011).
- [44] E. Verrelli, D. Tsoukalas, P. Normand, A. H. Kean y N. Boukos «Forming-free resistive switching memories based on titanium-oxide nanoparticles fabricated at room temperature», *Applied Physics Letters* **102**, - (2013).
- [45] D. Kan, T. Terashima, R. Kanda, A. Masuno, K. Tanaka, H. Chu SC. Kan, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa y M. Takano «Transforming insulating rutile single crystal into a fully ordered nanometer-thick transparent semiconductor», *Nanotechnology* **21**, 415303 (2010).
- [46] J. Malherbe, S. Hofmann y J. Sanz «Preferential sputtering of oxides: A comparison of model predictions with experimental data», *Applied Surface Science* **27**, 355 -365 (1986).

-
- [47] T. Choudhury, S. O Saied, J. L. Sullivan y A. M. Abbot «Reduction of oxides of iron, cobalt, titanium and niobium by low-energy ion bombardment», *Journal of Physics D: Applied Physics* **22**, 1185 (1989).
- [48] A. Caballero, J. Espinós, A. Fernández, D. Leinen y A. González-Elipe «Surface modification of oxide materials subjected to low energy ion bombardment. A XAS study», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **97**, 397 -401 (1995) Synchrotron Radiation in Materials Science.
- [49] P. Karmakar, G. F. Liu y J. A. Yarmoff «Sputtering-induced vacancy cluster formation on TiO₂», *Phys. Rev. B* **76**, 193410 (2007).
- [50] P. Romero-Gomez, A. Palmero, F. Yubero, M. Vinnichenko, A. Kolitsch y A. Gonzalez-Elipe «Surface nanostructuring of TiO₂ thin films by ion beam irradiation», *Scripta Materialia* **60**, 574 -577 (2009).
- [51] T. Luttrell, W.-K. Li, X.-Q. Gong y M. Batzill «New Directions for Atomic Steps: Step Alignment by Grazing Incident Ion Beams on TiO₂», *Phys. Rev. Lett.* **102**, 166103 (2009).
- [52] L. Vergara, M. P. Jr. y J. Ferrón «Chemical changes induced on a TiO₂ surface by electron bombardment», *Thin Solid Films* **515**, 8365 -8370 (2007) Semiconductor Gas Sensors. Proceedings of the Fifth International Workshop on Semiconductor Gas Sensors, {SGS} 2006.
- [53] Y. O. Ciftci, Y. Ünlü, K. Colakoglu y E. Deligoz «The structural, thermodynamical and elastic properties of TiO», *Physica Scripta* **80**, 025601 (2009).
- [54] E. Carrasco, O. de la Fuente, M. González y J. Rojo «Characterising and controlling surface defects», *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **40**, 421-426 (2004).
- [55] I. Palacio, J. M. Rojo y O. Rodríguez de la Fuente «Surface Defects Activating New Reaction Paths: Formation of Formate during Methanol Oxidation on Ru(0001)», *ChemPhysChem* **13**, 2354-2360 (2012).
- [56] J. F. Ziegler *The Stopping and Range of Ions in Matter*. SRIM Co. (2008).
- [57] G. Kresse y D. Joubert «From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method», *Phys. Rev. B* **59**, 1758-1775 (1999).
- [58] J. I. Beltrán y M. C. Muñoz «Ab initio study of decohesion properties in oxide/metal systems», *Phys. Rev. B* **78**, 245417 (2008).

BIBLIOGRAFÍA

- [59] M. A. Henderson «A surface perspective on self-diffusion in rutile TiO₂», *Surface Science* **419**, 174 -187 (1999).
- [60] K. Jug, N. N. Nair y T. Bredow «Molecular dynamics investigation of oxygen vacancy diffusion in rutile», *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2616-2621 (2005).
- [61] B. Pabón, J. Beltrán, G. Sánchez-Santolino, I. Palacio, J. López-Sánchez, J. Rubio-Zuazo, J. Rojo, P. Ferrer, A. Mascaraque, M. Muñoz, M. Varela, G. Castro y O. Rodríguez de la Fuente «Formation of titanium monoxide (001) single crystalline thin film induced by ion bombardment of titanium dioxide (110)», *Nature Communications* **6** (, 2015).
- [62] C. L. Pang, R. Lindsay y G. Thornton «Structure of Clean and Adsorbate-Covered Single-Crystal Rutile TiO₂ Surfaces», *Chemical Reviews* **113**, 3887-3948 (2013) PMID: 23676004.
- [63] G. Ketteler, S. Yamamoto, H. Bluhm, K. Andersson, D. E. Starr, D. F. Ogletree, H. Ogasawara, A. Nilsson, y M. Salmeron «The Nature of Water Nucleation Sites on TiO₂(110) Surfaces Revealed by Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy», *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 8278-8282 (2007).
- [64] P. G. Pittoni, C.-H. Lin, T.-S. Yu y S.-Y. Lin «On the Uniqueness of the Receding Contact Angle: Effects of Substrate Roughness and Humidity on Evaporation of Water Drops», *Langmuir* **30**, 29346-9354 (2014).
- [65] M. Ramiasa, J. Ralston, R. Fetzer y R. Sedev «Nanoroughness Impact on Liquid-Liquid Displacement», *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 10934-10943 (2012).
- [66] T. A. Nguyen, A. V. Nguyen, M. A. Hampton, Z. P. Xu, L. Huang y V. Rudolph «Theoretical and experimental analysis of droplet evaporation on solid surfaces», *Chemical Engineering Science* **69**, 522 -529 (2012).
- [67] A. Hodgson y S. Haq «Water adsorption and the wetting of metal surfaces», *Surface Science Reports* **64**, 381 -451 (2009).
- [68] E. Decker, B. Frank, Y. Suo y S. Garoff «Physics of contact angle measurement», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **156**, 177 -189 (1999).
- [69] T. R. L. Yuehua Yuan «Contact Angle and Wetting Properties», *Springer Series in Surface Sciences* **51** (, 2013).

-
- [70] D. C. Hennessy, M. Pierce, K.-C. Chang, S. Takakusagi, H. You y K. Uosaki «Hydrophilicity transition of the clean rutile TiO₂ (110) surface», *Electrochimica Acta* **53**, 6173 -6177 (2008).
- [71] R. Schaub, P. Thosttrup, N. Lopez, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, J. K. Norskov y F. Besenbacher «Oxygen Vacancies as Active Sites for Water Dissociation on Rutile TiO₂(110)», *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266104 (2001).
- [72] B. Ohler y W. Langel «Molecular Dynamics Simulations on the Interface between Titanium Dioxide and Water Droplets: A New Model for the Contact Angle», *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 10189-10197 (2009).
- [73] H. Song, Y. Lee, S. Jin, H.-Y. Kim y J. Y. Yoo «Prediction of sessile drop evaporation considering surface wettability», *Microelectronic Engineering* **88**, 3249 -3255 (2011).
- [74] D. I. Yu, H. J. Kwak, S. W. Doh, H. S. Ahn, H. S. Park, M. Kiyofumi y M. H. Kim «Dynamics of Contact Line Depinning during Droplet Evaporation Based on Thermodynamics», *Langmuir* **31**, 1950-1957 (2015).
- [75] J. R. Moffat, K. Sefiane y M. E. R. Shanahan «Effect of TiO₂ Nanoparticles on Contact Line Stick-Slip Behavior of Colatile Drops», *The Journal of Physical Chemistry B* **113**, 8860-8866 (2009).
- [76] J. M. Stauber, S. K. Wilson, B. R. Duffy y K. Sefiane «On the lifetimes of evaporating droplets», *Journal of Fluid Mechanics* **744** (, 2014).
- [77] D. G. Fischer y B. Ovrzyn «Interfacial shape and contact-angle measurement of transparent samples with confocal interference microscopy», *Opt. Lett.* **25**, 478-480 (2000).
- [78] R. Tadmor «Line Energy and the Relation between Advancing, Receding, and Young Contact Angles», *Langmuir* **20**, 7659-7664 (2004).
- [79] J. F. Weaver «Surface Chemistry of Late Transition Metal Oxides», *Chemical Reviews* **113**, 4164-4215 (2013).
- [80] H. Over, M. Muhler y A. Seitsonen «Comment on “CO oxidation on ruthenium: The nature of the active catalytic surface” by D.W. Goodman, C.H.F. Peden, M.S. Chen», *Surface Science* **601**, 5659-5662 (2007).
- [81] D. Goodman, C. Peden y M. Chen «Reply to comment on “CO oxidation on ruthenium: The nature of the active catalytic surface” by H. Over, M. Muhler, A.P. Seitsonen», *Surface Science* **601**, 5663-5665 (2007).

BIBLIOGRAFÍA

- [82] K. Reuter «Insight into a Pressure and Materials Gap: CO Oxidation at *Ruthenium* Catalysts», *Oil and Gas Science and Technology - Rev. IFP* **61**, 471-477 (2006).